

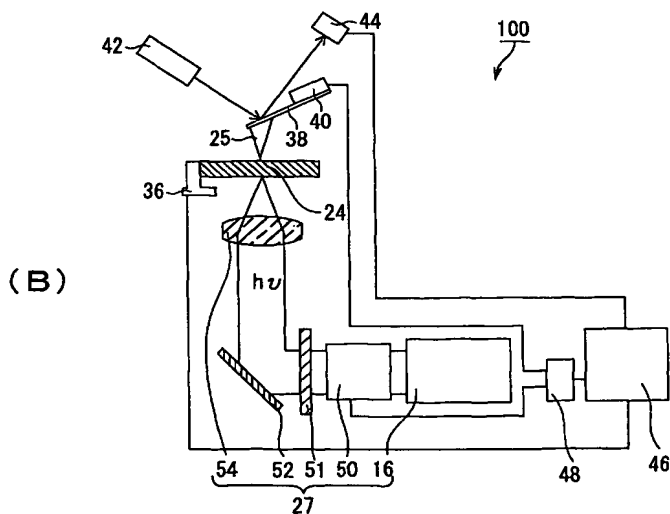
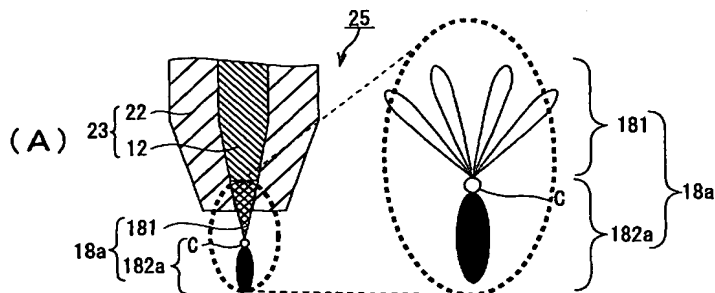


PCT

BIBLIOGRAPHY

- 〔続葉有〕

(54) 発明の名称: プローブ



(57) Abstract: A probe comprising support (12) of a gold wire and, fixed thereon, intermediate excited medium (18a) having been excited to an excited triplet state by supply of external energy thereto, wherein transfer of excited triplet energy is effected from the intermediate excited medium toward a first molecule having a residue with bonding capability. The first molecule having thus been excited by the transfer of excited triplet energy is bonded with a second molecule having a residue with bonding capability as a bonding target to be bonded with the first molecule.

(57) 要約: 金線からなる支持体 12 に固定された、中間励起媒体 18a に対して外部エネルギーを供給して励起三重項状態に励起された中間励起媒体を具えるプローブであって、中間励起媒体から結合性残基を有する第 1 の分子に対して励起三重項エネルギー移動を発生させる。こうして、励起三重項エネルギー移動によって励起された第 1 の分子と当該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物である結合性残基を有する第 2 の分子とを結合させる。



(74) 代理人: 大垣 孝 (OHGAKI, Takashi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1-35-3 池袋センタービル 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

プローブ

5 技術分野

この発明は、半導体デバイスや分子デバイスの製造や相互作用の測定等に用いて好適なプローブに関する。

背景技術

10 近年、半導体デバイス分野や分子デバイス分野等のナノテクノロジー分野における技術開発が進められている。

従来より、半導体デバイスの回路設計に基づいて、例えば、レジストパターンを形成するに当たり、フォトリソグラフィ法や電子線リソグラフィ法、あるいは走査プローブ顕微鏡や近接場プローブを用いた微細加工技術が用いられている。

15 具体的には、直接描画法を用いるフォトリソグラフィ法あるいは電子線リソグラフィ法では、光あるいは電子が照射された分子同士を選択的に重合させてレジストパターンを形成する（例えば、非特許文献1参照）。

走査プローブ顕微鏡を用いる方法では、（1）：電気的な励起による重合や酸化（例えば、非特許文献2参照）、（2）：触媒反応（例えば、非特許文献3参照。）、（3）：ディップペン方式（例えば、非特許文献4参照。）等を利用して、レジストパターンを形成する。また、近接場光プローブを用いる方法では、近接場光が照射された分子同士を光重合させてレジストパターンを形成する（例えば、非特許文献5参照）。

20 一方、ナノテクノロジー分野をサポートするに当たり、従来よりも高分解能で制御可能な新たな測定技術の開発や、分子やナノ粒子等のナノ構造体評価として、新たな物理的、化学的性質を分子分解能で測定する技術の開発も進められている。

非特許文献1

「ナノテクノロジーと高分子」（社）高分子学会編、エヌ・ティ・エス、第2

講「ナノファブ리케이션に果たす高分子の役割」

非特許文献 2

Y. Okawa and M. Aono, Nature 409, 683 (2001) ; Y. Okawa and M. Aono, J. Chem. Phys. 115, 2317-2322 (2001) ; G. Dujardin, R. E. Walkup, Ph. Avouris, Science 255, 1232-1235 (1992)

非特許文献 3

B. J. McIntyre, M. Salmeron and G. A. Somorjai, Science 265, 1415-1418 (1994)

非特許文献 4

R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, Science 283, 661-663 (1999)

非特許文献 5

T. Ono and M. Esashi, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6745-6749 (1998) ; S. Tanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6739-6744 (1998) ; Y. Yamamoto, et al., Appl. Phys. Lett. 76, 2173-2175 (2000)

しかしながら、こうしたナノテクノロジーの発展に伴い、以下のような問題が指摘されている。

例えば、近年の半導体デバイスに対する微細化及び高密度化の要求に対して、上述した方法によってレジストパターンを 1 分子単位の分解能で微細加工することは、以下に説明する問題の発生によりこれまで困難であった。

例えば、上述したフォトリソグラフィ法を用いた光重合法の場合には、レジストパターンの分解能は照射光の半波長程度に制限される。また、電子線リソグラフィ法を用いた重合法の場合には、レジストパターンの分解能は電子線の焦点形状（直径 5 nm 程度）に制限される。

また、走査プローブ顕微鏡を用いたレジストパターン形成法の場合には、上述した（１）～（３）に対応して、それぞれ以下のような問題がある。（１）：プローブの先端形状の変形に伴って導電特性が変化するため、高い分解能を再現性良く得ることは困難である。（２）：（１）と同様にプローブの先端形状によって分解能が制限されるうえに、触媒反応は反応源の存在下で常に起こることから

触媒反応場の制御が困難である。（３）：この場合の分解能は、プローブから滴下される液の液量と当該液が滴下された基板の濡れ性との関係によって制限される。

また、近接場光プローブを用いた場合には、レジストパターンの分解能は近接場光サイズに制限される。

上述した種々の問題を解決し、レジストパターンを１分子単位の分解能で形成することができる方法の出現が望まれていた。

その一方で、近年、これまでの半導体デバイスに代わり、１分子単位の寸法で動作可能な機能性分子を複数精密に配置させた、分子デバイス等の新たなデバイス、いわゆるナノデバイスの技術の進展が著しい。しかし、現状では、特定の機能分子を所定位置に１分子単位で配置するためには、解決すべき技術的課題も多い。

このようなナノデバイスの開発に伴い、ナノテクノロジーをサポートする技術として、ナノレベルでの相互作用を測定するための新たな測定技術の出現も囑望されている。

そこで、この発明の目的は、例えば、ナノデバイス等の製造や相互作用の測定等に用いて好適な、プローブを提供することにある。

発明の開示

この発明のプローブは、以下のような構成を有する。

すなわち、支持体と、当該支持体に固定されており、外部から外部エネルギーが供給されると励起され、その周辺にある結合性残基を有する第１の分子と当該第１の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させる中間励起媒体とを具えている。

このようなプローブによれば、中間励起媒体が外部エネルギーで励起されると、中間励起媒体から第１の分子及び被結合対象物に物理的な作用が及ぶ。その結果、このプローブによれば、第１の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、１分子単位（すなわち、ナノメートルサイズ）の分解能を制御性良く得ることが可能である。

また、この発明のプロープは、従来の直接励起によるリソグラフィ法の場合のように光や電子によって分解能が制限される懸念や、また走査プローブ顕微鏡や近接場光プローブの場合のようにプローブの先端形状によって分解能が制限される懸念もない。

5 従って、このようなプロープを用いることにより、従来よりも微細化及び高密度化が実現された、例えば半導体デバイスを製造することができる。

さらに、このようなプロープを用いることにより、1分子単位の寸法で動作可能な機能性分子を所定位置に高精度で配置することが可能となる。すなわち、この発明のプロープは、分子デバイス等のデバイスの製造に適用して好適である。

10 また、好ましくは、第1の分子及び被結合対象物の双方またはいずれか一方は、支持部材に固定されているのが良い。

また、好ましくは、支持体は、支持部材に対し、結合が実現できる程度の精度で位置決めされているのが良い。

15 このようにすると、第1の分子と被結合対象物との結合を、より確実に行うことができる。

また、好ましくは、支持部材に対する支持体の位置決め精度は、1 nm以下であるのが良い。

20 例えば、中間励起媒体や後述する機能性分子が芳香族系分子である場合には、ベンゼン環1個当たりの大きさが約0.28 nmであることから、複数のベンゼン環で構成された中間励起媒体や機能分子の大きさは1 nm前後となる。そのため、中間励起分子に基づく分子精度の結合や機能性分子の精密な配置を行うためには、その1/10である0.1 nmの位置決め精度が必要になると推測される。また、中間励起媒体が、大きさが10 nm程度である量子ドット等のナノ粒子である場合には、同様に、その1/10である1 nmの位置決め精度が必要になると推測される。以上のことから、支持部材に対する支持体の位置ずれを、最大でも1 nmとすることによって、分子単位の精度で結合を行うことができる。

25 また、好ましくは、中間励起媒体は励起されたとき、当該励起された中間励起媒体から第1の分子へ移動して結合を行わせる、結合用エネルギーを発生するのが良い。

このようにすると、励起された中間励起媒体から結合用エネルギーの到達範囲内にある第1の分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

5 また、好ましくは、励起された中間励起媒体から第1の分子への結合用エネルギーの移動は、励起三重項エネルギー移動であるのが良い。

10 このようにすると、結合エネルギーの到達範囲を約1 nm以下に抑えることができるので配置精度を高めることができるうえに、低い外部エネルギー（或いは、励起エネルギーとも称する。）で第1分子と結合対象物とを結合させることができる。

また、好ましくは、中間励起媒体は励起されたとき、当該励起された中間励起媒体と第1の分子との間で電子移動を行い、結合を行わせるのが良い。

15 このようにすると、励起された中間励起媒体と第1の分子との間の電子の授受によってラジカルイオン化した第1分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

また、好ましくは、適用される外部エネルギーは、光、電子又はイオンであるのが良い。

20 また、好ましくは、中間励起媒体が光増感分子である場合には、適用される外部エネルギーは光であるのが良い。

このようにすると、光増感分子に起因する光増感反応である光励起エネルギー移動や光励起電子移動を利用した構成とすることができる。

25 また、好ましくは、光増感分子は、プローブの先端を形成するプローブ枝と、当該プローブ枝の、支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えているのが良い。

このようにすると、光増感分子と支持体との結合がより確実に行われ、よって、光増感分子をしっかりと支持体に固定することができる。また、中間励起分子のうち支持体と結合される結合枝側が放射状であるため、支持体のうち光増感分子が固定される領域を、光増感分子として機能するプローブ枝程度の微小サイズ

にまで高度な加工技術によって形成せずとも良いうに、製造コストを低減することができる。

また、好ましくは、プローブ枝と結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、当該複数の結合枝がプローブ枝の端部から放射状に枝分かれした、プローブ枝を幹とするツリー構造であるのが良い。

また、好ましくは、光増感分子は、デンドリマー構造体を構成しているのが良い。

デンドリマー構造体を構成するデンドリマー部分のうち支持体に固定される結合枝側は、緻密な放射状構造であることから、他の分子の結合枝が入り込みにくい。そのため、支持体に対して、デンドリマー構造体を1分子のみ確実に固定することができる。また、デンドリマー構造体は多数の結合枝を有しており、支持体との固定を強固に保つことができる。

また、好ましくは、デンドリマー構造体は、 $N-[3-\{3,5\text{-ビス}\{3,5\text{-ビス}[3,5\text{-ビス}(4\text{-メルカプトベンジルチオ})\text{ベンジルチオ}]\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジロキシ}\}-\text{プロピオニル}-4\text{-ニトロ}-1\text{-ナフチルアミン}]$ であるのが良い。

また、好ましくは、光増感分子は、 $N\text{-アセチル}-4\text{-ニトロ}-1\text{-ナフチルアミン}$ 誘導体であるのが良い。

また、好ましくは、支持体に、光増感分子が1分子固定されているのが良い。

また、好ましくは、中間励起媒体が光触媒である場合には、適用される外部エネルギーは光であるのが良い。

また、好ましくは、光触媒は二酸化チタンであるのが良い。

また、好ましくは、被結合対象物は、結合性残基を有する第2の分子であるのが良い。

また、好ましくは、被結合対象物は、分子以外の物体であるのが良い。

また、好ましくは、中間励起媒体は、支持体に化学結合によって固定されているのが良い。

このようにすると、中間励起媒体を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支

持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

また、好ましくは、結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する脂肪族系残基であるのが良い。

5 また、好ましくは、結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する芳香族系残基であるのが良い。

また、好ましくは、不飽和二重結合を有する芳香族系残基が桂皮酸基である場合に、中間励起媒体は、N-[3-{3, 5-ビス{3, 5-ビス[3, 5-ビス(4-メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}ベンジルオキシ} 10 }-プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミンであるのが良い。

さらに、この発明のプロープは、以下のような構成を有する。

すなわち、支持体と、この支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で物理的相互作用する相互作用物質とを具えている。

このようなプロープによれば、相互作用物質とプロープ走査対象物質とを、物理的相互作用（例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等） 15 させることができる。

その結果、相互作用物質とプロープ走査対象物質との間にはたらく物理的相互作用に関する情報を、相互作用物質（粒子或いは分子（作用分子とも称する。））に応じた分解能に基づいて取得することができる。

20 また、支持体と、この支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で化学的相互作用する相互作用物質とを具えている。

このようなプロープによれば、相互作用物質とプロープ走査対象物質とを、化学的相互作用（例えば、水素結合、イオン結合等）させることができる。

その結果、相互作用物質とプロープ走査対象物質との間にはたらく化学的相互作用に関する情報を、相互作用物質（粒子或いは分子（作用分子とも称する。））に応じた分解能に基づいて取得することができる。

25 また、好ましくは、相互作用物質は分子であるのが良い。

このようにすると、相互作用物質とプロープ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を、分子単位の分解能に基づいて取得することができる。

また、好ましくは、この分子は、プローブの先端を形成するプローブ枝と、当該プローブ枝の、支持体側の端部から放射状に延び、かつこの支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えているのが良い。

このようにすると、相互作用物質と支持体との結合がより確実に行われ、よって、相互作用物質をしっかりと支持体に固定することができる。また、分子の、支持体と結合される結合枝側が放射状であるため、支持体のうち相互作用物質が固定される領域を、相互作用物質として機能するプローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成しなくても良いうえに、製造コストを低減することができる。

また、好ましくは、プローブ枝と結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、複数の結合枝がプローブ枝の端部から放射状に枝分かれした、プローブ枝を幹とするツリー構造であるのが良い。

また、好ましくは、この分子は、デンドリマー構造体を構成しているのが良い。

デンドリマー構造体を構成するデンドリマー部分のうち支持体に固定される結合枝側は、緻密な放射状構造であることから、他の分子の結合枝が入り込みにくい。そのため、支持体に対して、デンドリマー構造体を1分子のみ確実に固定することができる。また、デンドリマー構造体は多数の結合枝を有しており、支持体との固定を強固に保つことができる。また、デンドリマー構造体の大きさ分だけ相互作用分子を離散配置できるため、たとえ支持体に複数の分子が固定された場合でも、支持体上の先端の一つの相互作用分子のみをプローブとして実質的に作用させることが容易にできる。

また、好ましくは、プローブ走査対象物質は分子であるのが良い。

また、好ましくは、相互作用物質は磁性を有する粒子であるのが良い。

このようにすると、プローブを、例えば、磁気力走査顕微鏡のプローブとして使用することができる。さらに、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を、粒子単位の分解能に基づいて取得することができる。

また、好ましくは、相互作用物質は、支持体に化学結合によって固定されてい

るのが良い。

このようにすると、相互作用物質を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

さらに、この発明のプローブは、以下のような構成を有する。

すなわち、支持体と、当該支持体に突出するように固定されていて、プローブ走査対象物質に対し物理的作用を及ぼす作用分子とを具えている。

このようなプローブによれば、支持体に固定されている作用分子を、この作用分子からプローブ走査対象物質に及ぼされる物理的作用に対応した種々の反応に寄与させることにより、当該作用分子に基づいた分子レベルでの制御や測定が可能となる。この場合、作用分子は、励起状態又は非励起状態のいずれかの状態にあるとき、物理的作用を及ぼす分子である。

また、この作用分子は、プローブ走査対象物質を処理する分解能に応じて、1分子とするか、2以上の複数分子とすることができる。

また、好ましくは、この作用分子は、支持体に1分子固定されているのが良い。

また、好ましくは、作用分子は、プローブの先端を形成するプローブ枝と、当該プローブ枝の、支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えているのが良い。

このようにすると、作用分子と支持体との結合がより確実に行われ、よって、作用分子をしっかりと支持体に固定することができる。また、作用分子のうち支持体と結合される結合枝側が放射状であるため、支持体のうち作用分子が固定される領域を、作用分子としての機能を有するプローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成しなくても良いうえに、製造コストを低減することができる。

また、好ましくは、プローブ枝と結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、複数の結合枝がプローブ枝の端部から放射状に枝分かれした、プローブ枝を幹とするツリー構造であるのが良い。

また、好ましくは、この作用分子は、デンドリマー構造体を構成しているのが良い。

デンドリマー構造体を構成するデンドリマー部分のうち支持体に固定される結合枝側は、緻密な放射状構造であることから、他の分子の結合枝が入り込みにくい。そのため、支持体に対して、デンドリマー構造体を1分子のみ確実に固定することができる。また、デンドリマー構造体は多数の結合枝を有しており、支持体との固定を強固に保つことができる。

また、好ましくは、支持体に、作用分子が1分子固定されているのが良い。

また、好ましくは、作用分子は、支持体に化学結合によって固定されているのが良い。

このようにすると、作用分子を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

図面の簡単な説明

第1図（A）及び（B）は、この発明の第1の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

第2図（A）、（B）及び（C）は、この発明の第1の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

第3図（A）及び（B）は、この発明の第2の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

第4図（A）、（B）及び（C）は、この発明の第2の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

第5図は、この発明の第3の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

第6図（A）及び（B）は、この発明の第3の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

第7図（A）及び（B）は、この発明の第3の実施の形態の説明に供する概略

部分断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、第1図から第7図を参照して、この発明の実施の形態につき説明する。

5 また、各図は、この発明が理解できる程度に各構成成分の形状、大きさ及び配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、この発明をこれら図示例に限定するものではない。また、以下の説明において、特定の材料及び条件等を用いることがあるが、これら材料及び諸条件は単なる好適例に過ぎず、従って、何らこれらに限定されない。

10 <第1の実施の形態>

第1図及び第2図を参照して、この発明の第1の実施の形態につき説明する。

第1図(A)は、この実施の形態のプロープ25の構成を概略的に示す部分断面図である。また、第1図(B)は、この実施の形態のプロープ25を具える分子結合装置100の構成を概略的に示す部分断面図である。第2図は、この実施の
15 形態のプロープ25を具える分子結合装置100を用いた分子結合方法を概略的に説明する部分断面図である。

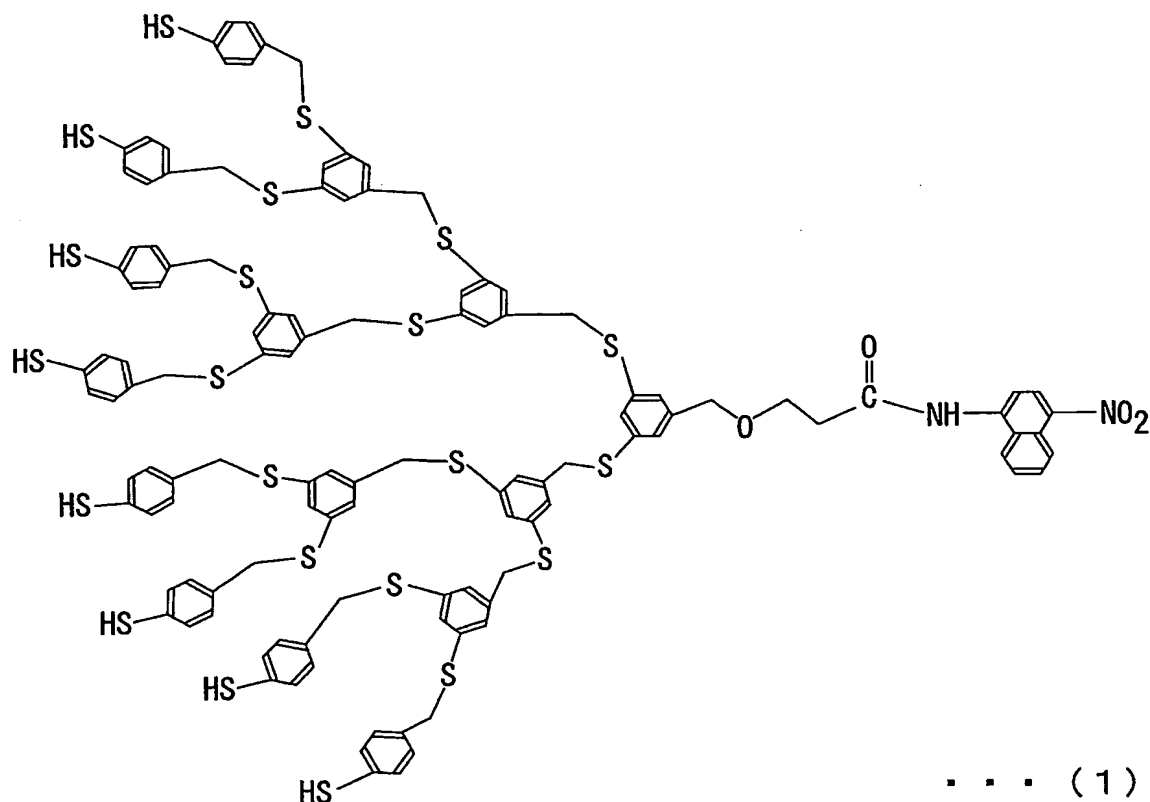
第1図(A)に示すように、この実施の形態のプロープ25は、主として、支持体12と、支持体12に固定された中間励起媒体18aとを具えている。尚、以下の説明において、中間励起媒体である光増感分子18aをプロープ分子構造
20 体と称する場合もある。

この実施の形態の支持体12は、外径4nmの金(Au)線で形成してある。この金線をガラスからなるキャピラリーチューブ22に挿入して、2重構造のプロープ本体23を構成している。このプロープ本体23は、例えば、外径0.05mmの金線が挿入されたガラスからなる外径1mmのキャピラリーチューブを
25 ピペットプラー(サッター社製P2000)で引き延ばした後、マイクロピペットベベラー(サッター社製BV-10)を用いた直径0.05μmのアルミナ(Al₂O₃)等による機械的研磨、又は40wt%のフッ化水素(HF)水溶液等による化学的研磨、又は集束イオンビームによるエッチングによってキャピラリーチューブの先端を内径4nmの太さにし、金端面を露出して得られる。尚、詳

細については、" nanometer-sized electrochemical sensors," Y. shao, et al., Anal. Chem. 69, 1627 (1997) に記載されている。

また、中間励起媒体 18 a とは、外部エネルギーを吸収して励起することにより、所定の反応に間接的に寄与する媒体のことをいう。すなわち、この中間励起媒体 18 a は、励起されると何らかの物理的作用を、中間励起媒体 18 a の周辺にあるプローブ走査される対象物に及ぼす。

また、この実施の形態では、中間励起媒体 18 a として、下記 (1) 式で示される dendritic 構造体である、N-[3-{3, 5-bis{3, 5-bis[3, 5-bis(4-mercaptobenzylthio) benzylthio] benzylthio} benzylthio} propionyl-4-nitro-1-naphthylamine] を用いる。すなわち、ここでは、中間励起媒体 18 a として、N-acetyl-4-nitro-1-naphthylamine 誘導体からなる光増感分子を用いる。



すなわち、この実施の形態における中間励起媒体である光増感分子 18 a は、

プローブ枝部 182a と結合枝部 181 とを具えている。具体的には、この光増感分子 18a は、幹であるプローブ枝部 182a から結合枝部 181 が有する複数の結合枝が放射状に枝分かれしたツリー構造を有している。

5 具体的には、この構成例では、ツリー構造の幹側のプローブ枝部 182a は、光増感分子として機能する部分であるとともに基板 24 に向かって延びており、プローブの先端部分を構成している。また、ツリー構造の結合枝部 181 が有する複数の結合枝は、一端がプローブ枝部 182a の端部であるコア（核）C、すなわち、例えば上述の式（7）の化合物においては $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基（第 1 図（A）参照）に結合されているとともに、他端が支持体 12 に向かって支持体 12 を覆うように放射状に三次元的に広がっている。その結果、光増感分子 18a と支持体 12 との結合がより確実に行われ、よって、光増感分子 18a 1 分子を、し
10 っかりと支持体 12 に固定することが可能である。

すなわち、この構成例における光増感分子 18a は、中心骨格であるコア C から支持体 12 に向かって放射状に広がった結合枝としての複数の置換基と、コア
15 C から基板 24 に向かって延びているとともに、結合枝である置換基とは異なる構造のプローブ枝としての 1 つの置換基とを有している。

また、光増感分子 18a のうち支持体 12 と結合される結合枝部 181 側が放射状に広がった構造であるため、支持体 12 のうち光増感分子 18a が固定される領域を、プローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成せずとも良い。その結果、当該領域をプローブ枝部 182a 程度のサイズにまで加工
20 することが技術的に困難な場合でも、支持体 12 に対して光増感分子を所望数固定することができる。また、高度な加工技術を用いなくても良いことから、製造コストを低減することができる。

例えば、支持体 12 のうち、結合枝部 181 に結合する領域の大きさを、結合
25 枝部 181 の末端の円錐状の広がり底面の面積を考慮して、1 つの支持体 12 に対して 1 つの光増感分子 18a を結合させることもできる。また、2 以上の任意の数の光増感分子 18a を支持体 12 に結合させる場合には、結合枝部 181 に結合する領域の大きさを、結合枝部 181 の末端の円錐状の広がり底面の面積を考慮して、任意の数の結合枝部 181 が結合できるような面積とすればよい

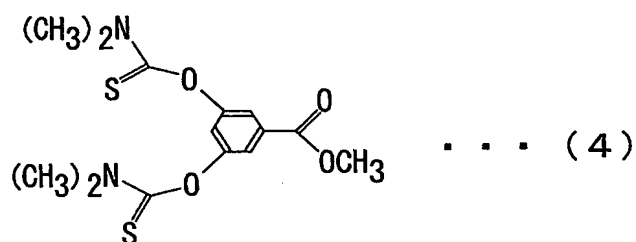
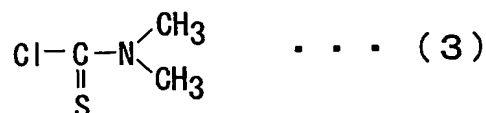
。このようにすれば、支持体 1 2 に対して光増感分子を任意の所望の個数で固定することができる。

すなわち、ここでの中間励起媒体 1 8 a は、放射状の末端にメルカプト基（—S H 基）を有する開脚長約 4 n m の円錐型デンドリマー構造体としてのプローブ分子構造体である。ここでは、中間励起媒体 1 8 a の末端のメルカプト基（—S H 基）と支持体 1 2 の金とが結合、すなわち、A u — S 結合することによって、中間励起媒体 1 8 a は支持体 1 2 に固定されている。すなわち、中間励起媒体は、選択的な化学吸着によって支持体に固定されているため、中間励起媒体を合成樹脂等の接着剤を用いて支持体 1 2 に固定する場合のように、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。尚、選択的な化学吸着としては、配位結合や共有結合やイオン結合等のうち目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体 1 8 a はこれに限定されず、光増感分子として機能するものを任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体 1 8 a として、光増感分子のほかに、光触媒である結晶粒子等を用いることができる。

以下に、中間励起媒体である、N—[3—{3, 5—ビス{3, 5—ビス[3, 5—ビス(4—メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}ベンジロキシ}—プロピオニール—4—ニトロ—1—ナフチルアミンの製造方法の一例につき説明する。尚、ここでは、以下のステップ(A)～ステップ(L)の手順を順次行って製造する。

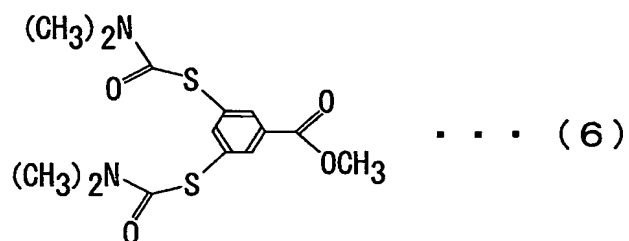
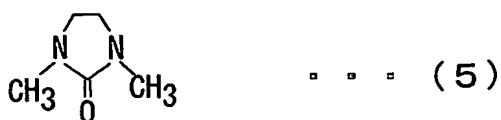
(A) 3, 5—ビス(ジメチルチオカルバモイルオキシ)安息香酸メチルの製造

下記(2)式で示される3, 5—ジヒドロキシ安息香酸メチルを16.8g、下記(3)式で示されるジメチルチオカルバモイルクロライドを22.0g、及び炭酸カリウム(K_2CO_3)30.0gを、500mlのアセトン(CH_3COCH_3)に混合して攪拌しながら、30℃～35℃の範囲の温度で24時間反応させた。反応終了後、減圧下でアセトンを留去した。こうして得られた残渣に氷水500mlを加えて析出される結晶を濾別してから、さらにエタノール(C_2H_5OH)によって再結晶させて、下記(4)式で示される3, 5—ビス(ジメチルチオカルバモイルオキシ)安息香酸メチル32.2gを得た。



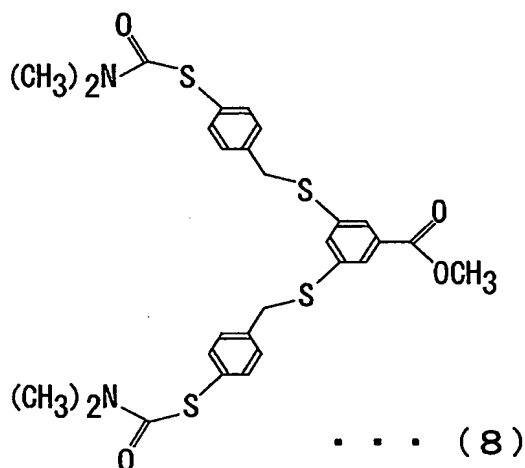
(B) 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチルの製造

(A) で得られた 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチル 32.0 g を、下記 (5) 式で示される 1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン 200 ml に還流撹拌させながら加え、220℃～226℃の範囲の温度に保持して転位反応を行った。その後、還流撹拌をさらに 2 時間行った後、減圧下で 1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノンを留去した。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別し、アセトンにより再結晶させて、下記 (6) 式で示される 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 25.3 g を得た。



(C) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) -安息香酸メチルの製造

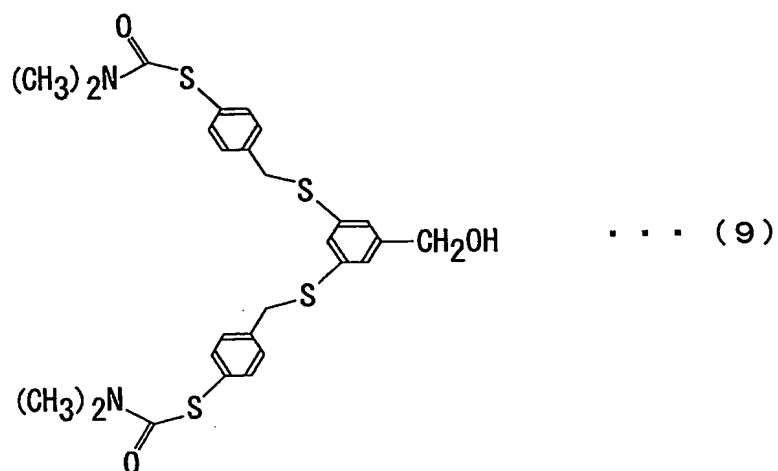
- (B) で得られた 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 25.0 g をアセトン 300 ml に溶解した後、2.1 倍当量のナトリウムメトキシド (CH_3ONa) を加えて室温で 2 時間攪拌した。攪拌終了後の溶液に、さらに、下記 (7) 式で示される 4-ジメチルカルバモイルチオベンジルクロリドを 34.0 g 加えて 3 時間反応させた。反応終了後、減圧下でアセトンを留去した。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別した後、さらにメタノールによって再結晶させて、下記 (8) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) 安息香酸メチル 19.8 g を得た。



(D) 3, 5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルアルコールの製造

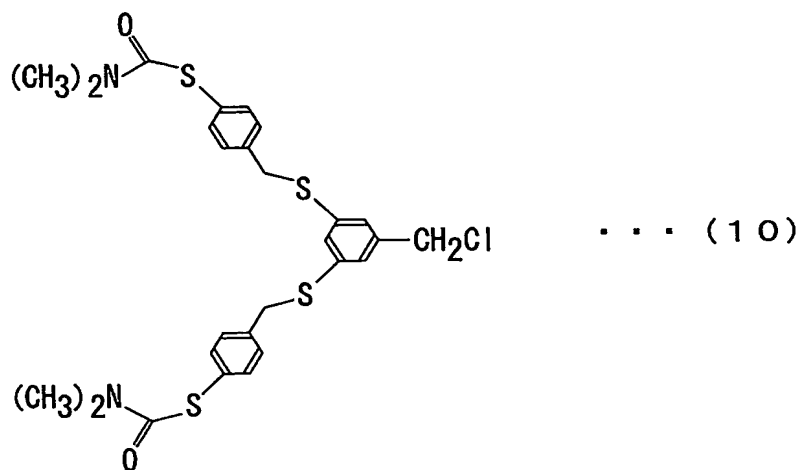
(C) で得られた 3, 5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)安息香酸メチル 19.5 g をトルエン ($C_6H_5CH_3$) 300 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素 (N_2) 気流下及び $5^\circ C \sim 10^\circ C$ の範囲の温度で、1.2 倍当量のナトリウム水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムを含有する 70 wt % トルエン溶液を攪拌しながら 30 分間で滴下した。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び $5^\circ C \sim 10^\circ C$ の範囲の温度でさらに 1 時間反応させた。反応終了後、この溶液を、 $0^\circ C \sim 5^\circ C$ の範囲の温度に冷却した 10 wt % 塩酸 (HCl) 溶液 500 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル ($CH_3COOC_2H_5$) 200 ml で 2 回抽出した。抽出後、有機層を、飽和食塩水 (Sat. NaCl aq)、飽和重曹水 (Sat. $NaHCO_3$ aq) で順次洗浄した後、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) で乾燥させた。そして、減圧下で酢酸エチルを留去させた後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホル

ム) によって精製して、下記 (9) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコール 18.0 g を得た。



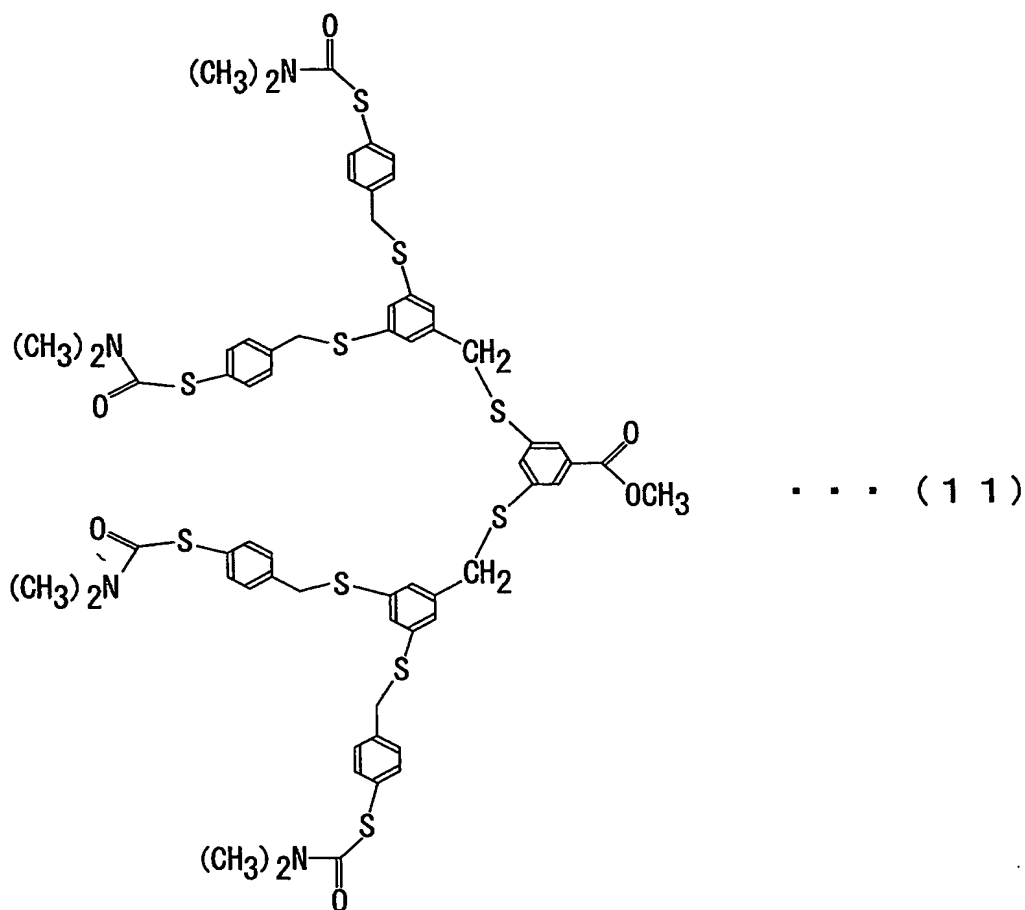
(E) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジル
クロリドの製造

(D) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコール 18.0 g を四塩化炭素 (CCl₄) 300 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下で 5℃～10℃ の範囲の温度で、1.2 倍当量のポリスチレンに担持させたトリフェニルホスフィン (シグマアルドリッチジャパン (株) 製) を攪拌しながら加えた。その後、温度を徐々に上昇させて還流攪拌を 2 時間行い、室温まで冷却してポリスチレン樹脂を除去した。除去した樹脂をクロロホルム (CHCl₃) 200 ml で 2 回洗浄した後、減圧下で濃縮させた後、残渣をカラムクロマトグラフィによって精製して、下記 (10) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロライド 17.5 g を得た。



(F) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチルの製造

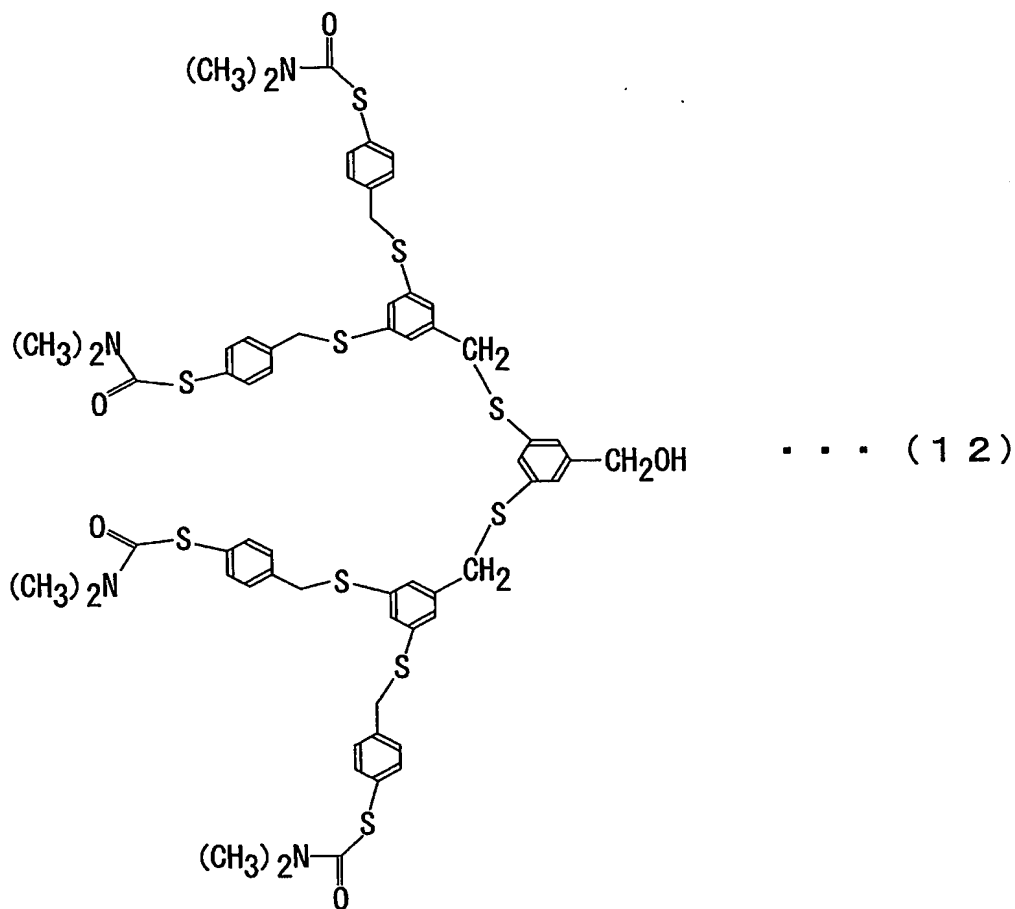
- 5 (B) によって得られた 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 5.0 g をアセトン 300 ml に溶解した後、さらに 2.1 倍当量のナトリウムメトキシドを加えて室温で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、この溶液に、(E) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロライドを 17.0 g 加えて 3 時間反応させた。反応終了後、減圧下でアセトンを留去した。こうして得られた残渣をカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム) によって精製して、下記 (11) 式で示される 3, 5-ビス
- 10 [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチル 14.2 g を得た。



(G) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルアルコールの製造

(F) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチル 14.0 g をトルエン 200 ml に溶解した後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度で、1.2 倍モルのナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70 wt % トルエン溶液を 30 分間で滴下した。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度でさらに 1 時間反応させた。反応終了後、この溶液を、0℃～5℃ の範囲の温度に冷却した 10 wt % 塩酸溶液 300 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル 150 ml で 2 回抽出した。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。そし

て、減圧下で酢酸エチルを留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィによって精製して、下記 (12) 式で示される 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルアルコール 12.6 g を得た。



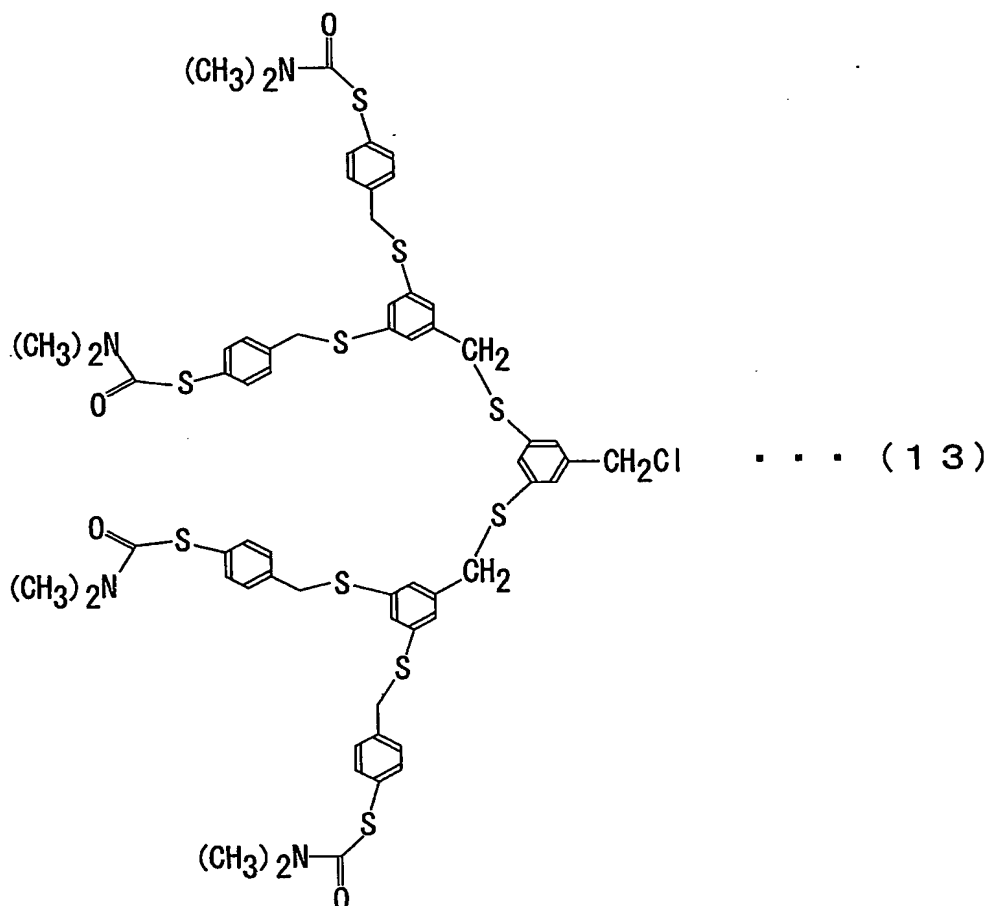
5

(H) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルクロリドの製造

(G) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルアルコール 12.5 g を四塩化炭素 200 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度で、1.2 倍当量の P S-トリフェニルホスフィンを攪拌しながら加えた。その後、温度を除々に上昇させて還流攪拌を 2 時間行い、室温まで冷却して樹脂

10

を除去した。除去した樹脂をクロロホルム 200 ml で 2 回洗浄した後、減圧下で留去させた後、残渣をカラムクロマトグラフィによって精製して下記 (13) 式で示される 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルクロリド 12.0 g を得た。



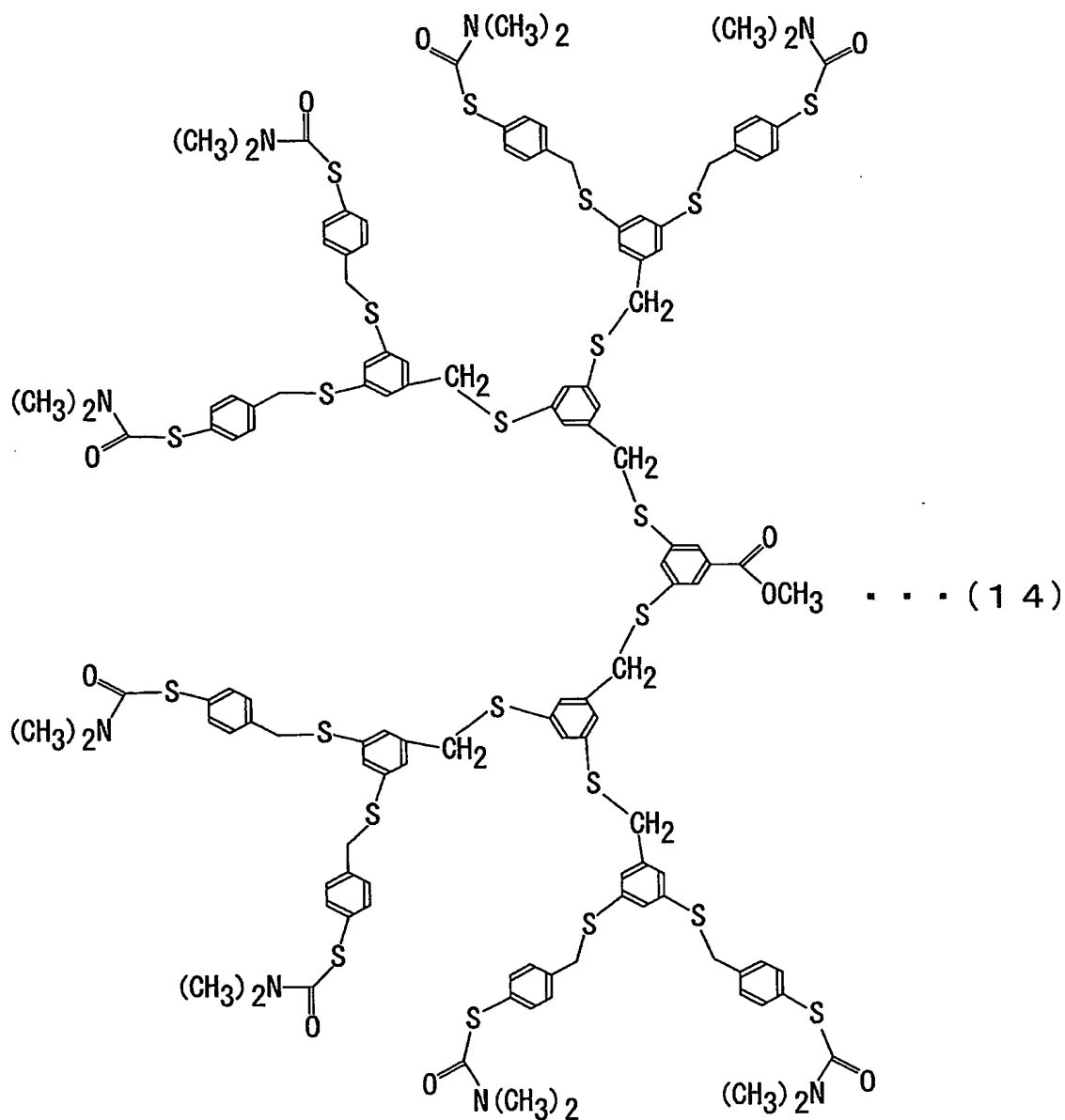
5

(I) 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチルの製造

(B) によって得られた 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 3.21 g をアセトン 300 ml に溶解した後、さらに 2.1 倍当量のナトリウムメトキシドを加えて室温で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、この溶液に、(H) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルクロリドを 12.0 g 加えて 3 時間

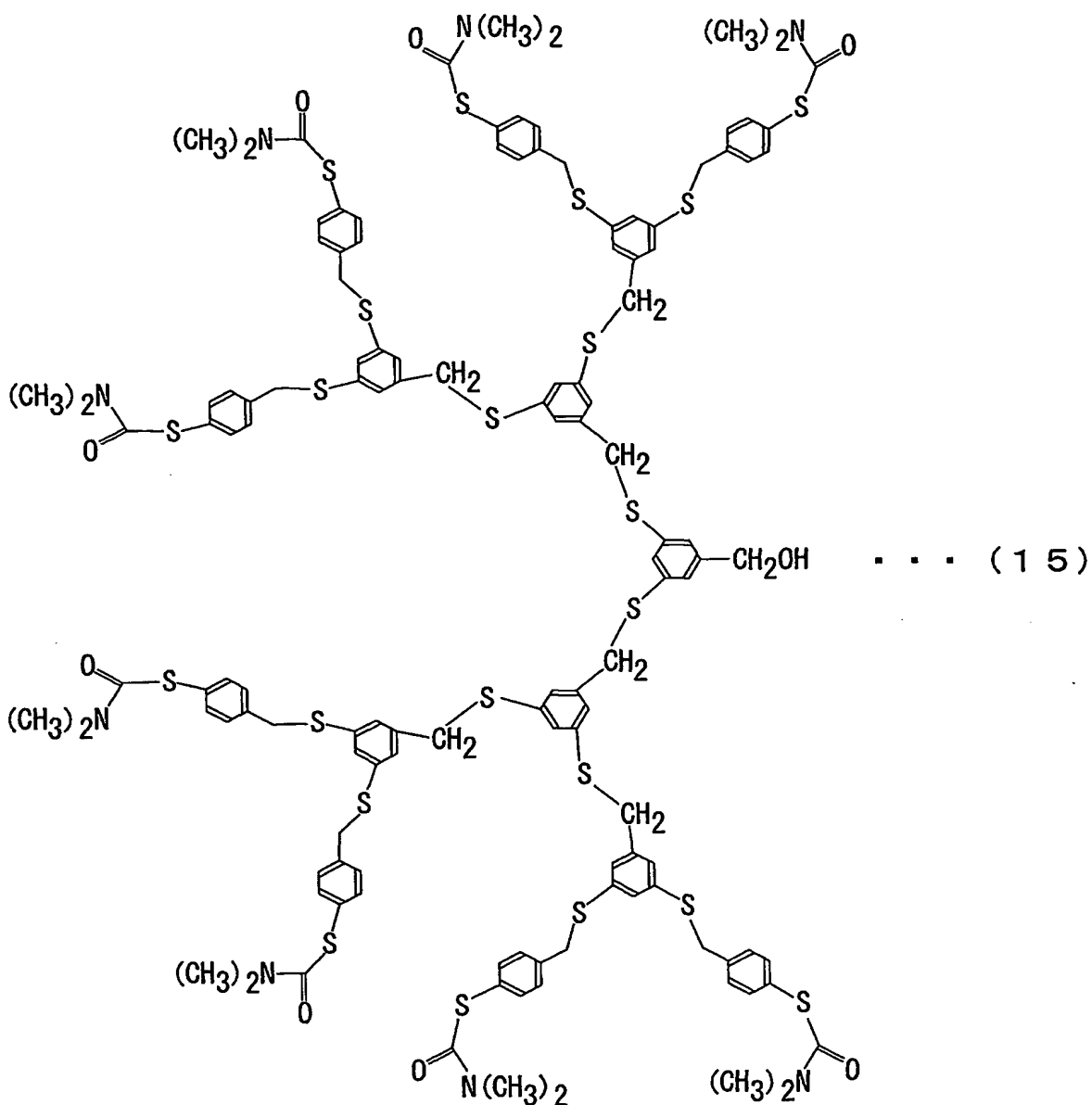
10

反応させた。反応終了後、減圧下でアセトンを留去した。こうして得られた残渣をカラムクロマトグラフィによって精製して、下記(14)式で示される3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチル 9.81 gを得た。



(J) 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコールの製造

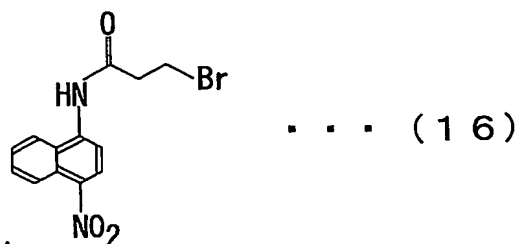
(I) で得られた 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチル 9. 50 g をトルエン 100 ml に溶解した後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度で、1. 2 倍モルのナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70 wt % トルエン溶液を 30 分間で滴下した。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度でさらに 1 時間反応させた。反応終了後、この溶液を 0℃～5℃の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸溶液 150 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出した。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下で酢酸エチルを留去させた後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム: ヘキサン=1: 1) によって精製して、下記 (15) 式で示される 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコール 7. 20 g を得た。



(K) N-(3-ブロモプロピオニル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

5 乾燥テトラヒドロフラン溶液 50 ml に、4-ニトロナフチルアミン 3.23 g を溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度で、乾燥テトラヒドロフラン 10 ml に溶解した 1.1 当量の 3-ブロモプロピオニルクロライドを攪拌しながら滴下した。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5

℃～10℃の範囲の温度でさらに2時間反応させた。反応終了後、減圧下で氷水50mlを加えて、酢酸エチル50mlで2回抽出した。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、減圧下で酢酸エチルを留去した後、残渣を少量のエタノールにより再結晶させて、下記(16)式で示される淡黄色のN-(3-ブロモプロピオニル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン2.65gを得た。



(L) 中間励起媒体である、N-[3-{3,5-ビス{3,5-ビス[3,5-ビス(4-メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}ベンジロキシ}プロピオニル]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

(J) で得られた3,5-ビス{3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}ベンジルアルコールを、乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解した。その後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び0℃～5℃の範囲の温度で、1当量の水素化ナトリウム(NaH)を含有する60%オイルサスペンションを加えて、30分間攪拌する。その後、乾燥窒素気流下及び0℃～5℃の範囲の温度で、この溶液に、(K) で得られた2倍当量のN-(3-ブロモプロピオニル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンを加えて、室温で2時間反応させた。反応終了後、さらにクロロホルム50mlを加えてから飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。そして、減圧下で濃縮させた後、残渣をアセトン50mlに溶解してから9.0倍当量のナトリウムメトキシドを加えて、室温で2時間攪拌した。攪拌後、減圧下でアセトンを留去した。こうして得られた残渣に氷水50mlを加えて、クロロホルム30mlで2回抽出した。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。そして、減圧下で

クロロホルムを留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィによって精製して、上記（１）式で示されるN-[3-{3, 5-ビス{3, 5-ビス[3, 5-ビス(4-メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}ベンジルオキシ}-プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミン0.62gを得た。

5 続いて、この実施の形態のプロープ25を具える分子結合装置100について、以下に詳細に説明する。

第1図（B）に示すように、分子結合装置100は、主として、プロープ25と、中間励起媒体18aと、外部エネルギー供給部27とを具えている。中間励起媒体18aは、プロープ25を構成している。

10 第1図（B）に示す構成例では、分子結合装置100は、さらに、固定部材（または、支持部材とも称する。）としての透明な基板24、スキャナ36、カンチレバ38、ピエゾ加振部40、レーザ42、光検出部44、制御装置46及び発振器48を具えている。

15 外部エネルギー供給部27は、外部エネルギー供給源としての光源16、シャッタ50、フィルタ（ここでは、バンドパスフィルタとする。）51、ミラー52及びレンズ54を具えている。ここでの制御装置46は、スキャナ36、光検出部44及び発振器48と電気的に接続されている。発振器48は、ピエゾ加振部40及びシャッタ50と電気的に接続されている。スキャナ36は、基板24を支持すると共に、制御装置46からの信号に応じて、基板24を当該基板24
20 の主表面の面方向（直交するX及びY方向）及び基板24の主表面に対して垂直方向（Z方向）に移動可能である。この構成により、プロープ25は、基板24上を走査することが可能となる。また、このスキャナ36は、制御装置46で制御されており、基板24のXY座標位置を、プロープ25の先端に対して後述する結合が実現できる程度の位置精度で設定することができる。特に、基板24に対する支持体の位置ずれを最大でも1nmとすることにより、分子単位の精度で当該結合を行うことができる（詳細については後述する。）。

25 光検出部44は、レーザ42からカンチレバ38に照射した光の反射光を検知して、これに基づく信号を制御装置46に出力する。ピエゾ加振部40は、一端にプロープ25が取り付けられたカンチレバ38の他端に取り付けられており、

発振器 48 からの信号に基づいてカンチレバ 38 を振動させることによりプローブ 25 を振動させる。この振動の振幅や位相、周波数変化を信号として取り出し、プローブ 25 と基板 24 との間隔の制御を行う。ここでは、光てこ方式を用いるが、プローブ 25 と基板 24 との間隔の制御方式はこれに限られるものではなく、例えば光干渉方式を用いても良い。シャッタ 50 は、発振器 48 からの信号に基づいて光源 16 からの励起光 ($h\nu$) を遮断或いは通過させる。外部エネルギー供給部 27 は、プローブ 25 が具える後述する中間励起媒体 18 a を励起させる外部エネルギー（或いは、励起エネルギーとも称する。）を、当該中間励起媒体 18 a に供給する。具体的には、光源 16 からの励起光をミラー 52 で反射させた後、レンズ 54 で集光させて中間励起媒体 18 a に照射する。ここでの光源 16 は、例えば、水銀キセノンランプとする。

また、中間励起媒体 18 a である $N-[3-\{3, 5\text{-ビス}\{3, 5\text{-ビス}[3, 5\text{-ビス}(4\text{-メルカプトベンジルチオ})\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルオキシ}\}\text{プロピオニール}]-4\text{-ニトロ}-1\text{-ナフチルアミン}$ の支持体 12 への固定は、以下の手順で行うことができる。

まず、 $N-[3-\{3, 5\text{-ビス}\{3, 5\text{-ビス}[3, 5\text{-ビス}(4\text{-メルカプトベンジルチオ})\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルオキシ}\}\text{プロピオニール}]-4\text{-ニトロ}-1\text{-ナフチルアミン}$ の 0.1 mmol/L クロロホルム溶液を調製する。そして、このクロロホルム溶液を、支持体 12 の金表面にディップコート法によって塗布する。その後、金表面をクロロホルムで洗浄する。洗浄後、支持体 12 の金表面と結合している、メルカプト基を具えるプローブ分子構造体である中間励起媒体 18 a は、当該支持体 12 に固定された状態で残留している。こうして支持体 12 の先端に、中間励起媒体 18 a が 1 個固定されたプローブ（或いは、光励起三重項プローブとも称する。）25 が得られる。尚、ここでは、支持体 12 の先端に 1 個の中間励起媒体を固定させた構成であるが、複数個の中間励起媒体を固定しても良い。また、中間励起媒体 18 a を支持体 12 に固定させる方法は上述に限定されず、例えば、露出させた端面に金粒子をさらに吸着させて支持体 12 の表面積をより一層縮小させた後、この金粒子に中間励起媒体 18 a を固定するなどの任意好適な方法を用いることができる。

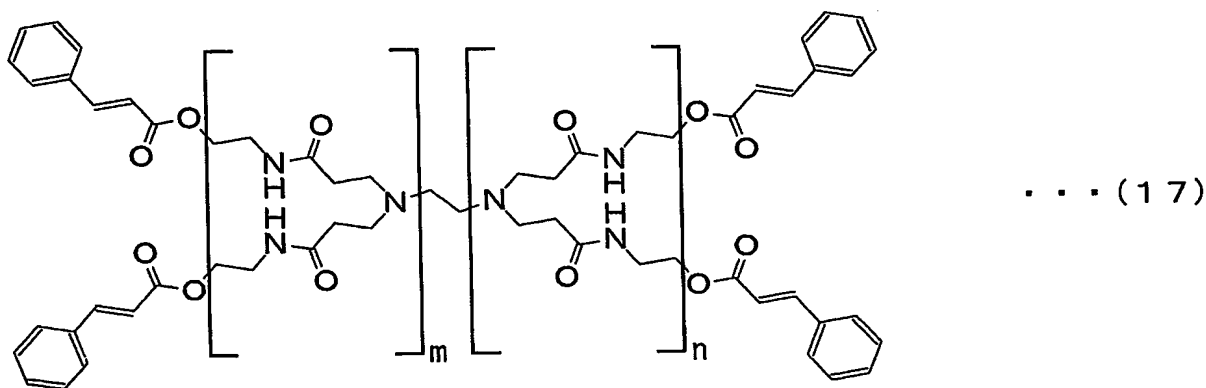
また、この分子結合装置 100 は、主として、プローブ 25、基板 24、スキャナ 36、カンチレバ 38、レーザ 42 及び光検知部 44 を具備していることから原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) としての機能を併せて具備しているが、この限りではない。

5 また、光源 16 としては、その他にも超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、気体レーザ、液体レーザ、固体レーザ等を用いることができる。また、光としては、紫外線、可視光線、赤外線、X線等を用いることができる。これら光源及び光は、波長及び光強度の観点から適切に選定すれば良い。

10 続いて、この分子結合装置 100 を用いた分子結合方法について、第 2 図 (A)、(B) 及び (C) を参照して説明する。

この実施の形態では、支持体 12 に固定された中間励起媒体 18a による光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、励起された中間励起媒体からのエネルギー移動 (或いは光励起エネルギー移動とも称する。) によって結合
15 反応が起こる例につき説明する。尚、ここでは、中間励起媒体からの物理的作用のうち、励起三重項エネルギー移動を利用した重合反応について説明するが、これに限定されず、例えば、励起一重項エネルギー移動を利用することができる。

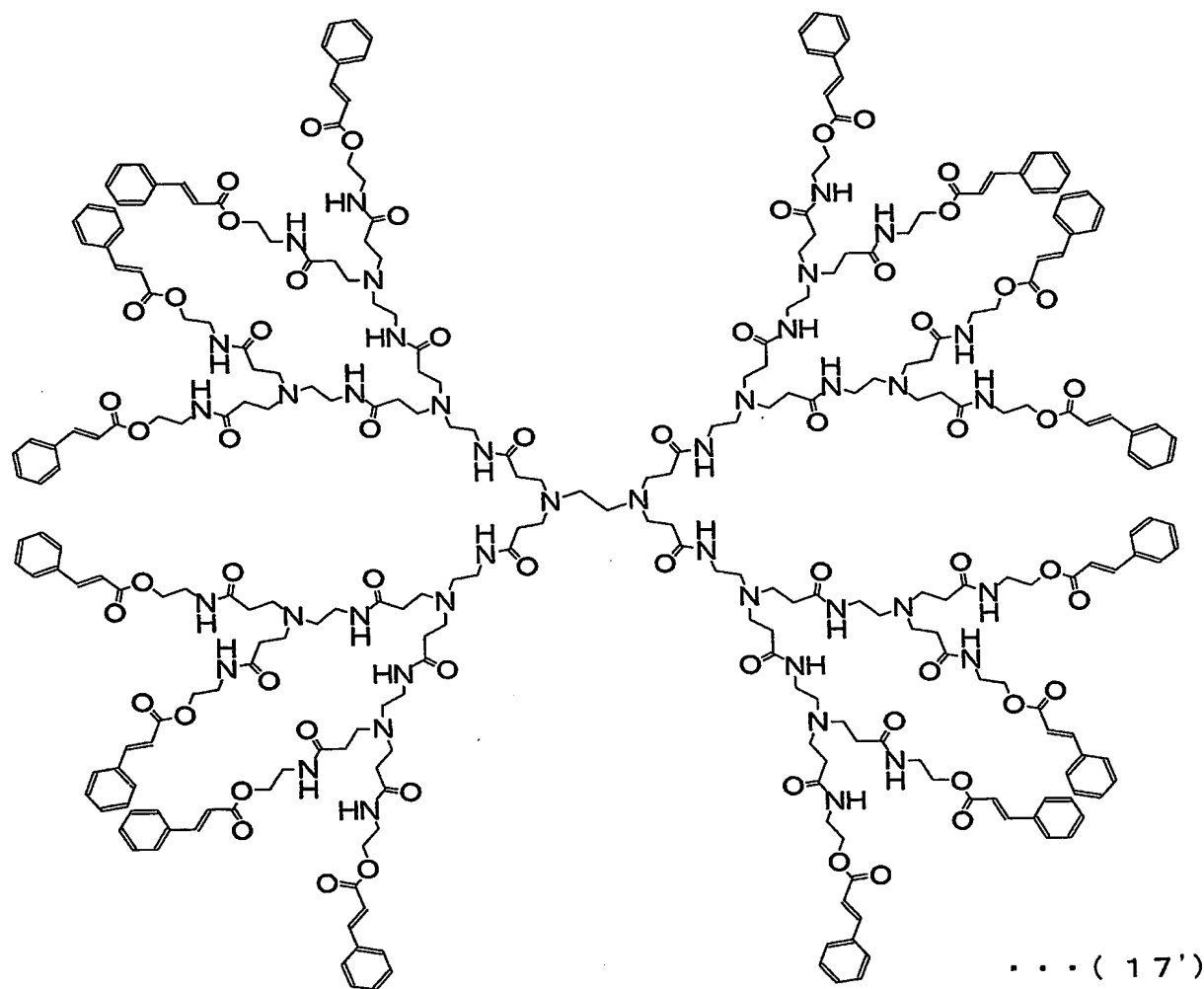
先ず、この構成例では、基板 24 表面上に、下記一般式 (17) で定義される化合物 (単量体) の単分子膜 (LB 膜) を形成する。



20 (式中、m 及び n は、それぞれ互いに独立して、1 から 10 までの自然数である。)

具体的には、サファイヤ基板である基板 2 4 上に、好ましくは、上記一般式 (1 7) において、例えば、 $m=n=3$ である下記 (1 7') 式で示される単量体、 N,N,N',N' -テトラ $[N'',N''$ -ビス $\{N''',N'''$ -ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル}アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミン 2 6 を塗布して固定するのがよい。以下、この化合物 2 6 を用いる例につき説明する。

先ず、基板 2 4 上に、下記 (1 7') 式で示される単量体である、 N,N,N',N' -テトラ $[N'',N''$ -ビス $\{N''',N'''$ -ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル}アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミン 2 6 を塗布して固定する。これら単量体は、プローブ 2 5 で走査されるプローブ走査対象物質である。



具体的には、先ず、N,N,N',N'ーテトラ [N'',N''-ビス {N'''N'''-ジ-((シンナ
モイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチ
ル}アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミンのクロロホルム溶液
0. 1mmol/Lを調製した。そして、このクロロホルム溶液を水面に適量を
滴下した後クロロホルムを蒸発させて、水面上にN,N,N',N'ーテトラ [N'',N''-ビ
ス {N'''N'''-ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ
-エチルカルバモイル-エチル}アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジ
アミンの単分子膜を形成した。この単分子膜を洗浄済みの基板24上に移し取り
、基板24上にラングミュア・ブロッジェクト (LB: Langmuir Blo

d g e t t) 膜を形成した。このLB膜は、レジストパターンを形成するためのレジストの原料として機能する。単量体であるN,N,N',N'-テトラ [N'',N''-ビス {N''''N''''-ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル} アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミン26は、励起三重項エネルギー移動によって励起される、結合性残基を有する第1の分子28a (以下、単に、第1の分子と称する場合もある。)、又は励起された第1の分子28bの被結合対象物である、結合性残基を有する第2の分子30 (以下、単に、第2の分子と称する場合もある。) となる。上述したプローブ走査対象物質には、これら第1及び第2の分子28a及び30が含まれる。

また、結合性残基としては、この実施の形態のN,N,N',N'-テトラ [N'',N''-ビス {N''''N''''-ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル} アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミンが有する桂皮酸基の他に、例えば、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基のような不飽和二重結合を有する脂肪族系残基や、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリルレート基、ジスチリルピラジン基のような不飽和二重結合を有する芳香族系残基や、アセチレン基、ジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する脂肪族系残基や、ジフェニルアセチレン基、フェニルアジド基、ジピリジルジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する芳香族系残基、及びこれら残基から誘導される基とすることができる (以下の、各実施の形態についても同様である。)

その後、N,N,N',N'-テトラ [N'',N''-ビス {N''''N''''-ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル} アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミン26からなるLB膜を有する基板24をスキヤナ36 (第1図 (B) 参照) に設置して、基板24上のN,N,N',N'-テトラ [N'',N''-ビス {N''''N''''-ジ-((シンナモイルオキシ-エチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル} アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミン26とプローブ25のN-[3-{3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベ

ンジルチオ} ベンジルオキシ} プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルア
 ミン18aとを所定間隔で対向配置させる(第2図(A))。中間励起媒体18
 aに外部エネルギーを供給していないこの段階では、励起三重項エネルギー移動
 は発生しない。また、このときの基板24表面、従って単量体26と、支持体1
 2に固定された中間励起媒体18aとの間隔を、励起三重項エネルギー移動を有
 効に行うために最大でも2nmとするのが好ましく、励起一重項エネルギー移動
 を適用する場合には最大でも10nmとするのが好ましい。このような間隔に設
 定することによって、中間励起媒体と第1の分子間のエネルギー移動を効果的に
 行える。

その後、光源である水銀キセノンランプ16から、中間励起媒体18aに外部
 エネルギーとなる励起光を照射する。

具体的には、中間励起媒体18aに励起光を照射するに当たり、制御装置46
 は、光検出部44が検知するプローブ25の変位に関する信号に基づいて、発振
 器48によってピエゾ加振部40とシャッタ50とを連動させ、プローブ25の
 先端とN,N,N',N'-テトラ[N'',N''-ビス{N''',N'''-ジ-((シンナモイルオキシ-エ
 チル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル}アミノ-エチ
 ルカルバモイル-エチル]エチレンジアミン26とが所定距離接近したときに励
 起光が中間励起媒体18aに照射されるように制御する。すなわち、制御装置4
 6によって、プローブ25を基板24に対して鉛直方向に振動させるとともに、
 プローブ25の先端にある中間励起媒体18aと単量体26とが最も接近した時
 に、中間励起媒体18aに励起光を照射させる。ここでは、中間励起媒体18a
 に対して、通過可能波長域365nm及び半値幅10nmのバンドパスフィルタ
 51を通過させた水銀キセノンランプ16からの照射光を、2mW/cm²の照
 射強度でパルスの、すなわち断続的に照射する。このときの照射光強度は、最小
 でも、1つの中間励起媒体18aに対し1個の光子が当たって励起されるよ
 うな強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

発振器48の発振周波が中間励起媒体18aの励起状態の緩和時間よりも十分
 に短い場合には、励起光を断続的に照射する必要はない。

外部エネルギーが照射されると、支持体12に固定されている中間励起媒体1

8 a は励起して、励起一重項状態を経て励起三重項状態 1 8 b となる。詳細には、中間励起媒体 1 8 b のうち、光増感分子としての機能を有するプローブ枝部 1 8 2 a が励起状態 1 8 2 b となる。

その結果、励起三重項状態の中間励起媒体 1 8 b から、この中間励起媒体 1 8 b の周辺にある所定の第 1 の分子 2 8 a に、結合用エネルギーの移動である励起三重項エネルギー移動が起こる。具体的には、中間励起媒体 1 8 b から、励起三重項エネルギーの到達範囲内、すなわち 2 n m 以内の距離にある第 1 の分子 2 8 a に対して、励起三重項エネルギー移動が起こる。すなわち、中間励起媒体 1 8 a が 1 回励起される毎に、第 1 の分子 2 8 a が有する結合性残基の 1 つが励起されて、励起状態の結合性残基を有する第 1 の分子 2 8 b となる。ここでは、中間励起媒体 1 8 a の 1 回の励起によって、第 1 の分子 2 8 a が有する複数の桂皮酸基のうちの 1 つが励起される（第 2 図（B））。

すなわち、この実施の形態によれば、中間励起媒体 1 8 b から励起三重項エネルギーの到達範囲内にある第 1 の分子 2 8 a に対してのみ、励起三重項エネルギー移動を選択的に起こすことができる。

その結果、励起三重項状態である第 1 の分子 2 8 b と、当該第 1 の分子 2 8 b の周辺にある、第 1 の分子 2 8 b と結合されるべき被結合対象物である第 2 の分子 3 0 とが重合反応によって結合する。

詳細には、単量体 2 6 間或いは単量体 2 6 内で、ベンジル位の二重結合が付加重合してシクロブタン化しシクロブタン環を有する重合体となる。すなわち、この構成例では、1 回の中間励起媒体 1 8 a の励起によって励起された、第 1 の分子 2 8 a の桂皮酸基のうちの 1 つが、第 2 の分子 3 0 が有する複数の桂皮酸基のうちの 1 つと結合する。又は、第 2 の分子 3 0 が第 1 の分子 2 8 a 自体である場合には、1 回の中間励起媒体 1 8 a の励起によって励起された、第 1 の分子 2 8 a の桂皮酸基のうちの 1 つが、当該第 1 の分子 2 8 a の他の桂皮酸基のうちの 1 つと結合する。尚、重合体は重合条件等によって相違するため、目的や設計に応じて任意好適な重合体を選択することができる。

こうして、基板 2 4 上に、重合体 3 2 を形成することができる（第 2 図（C））。

この構成例では、中間励起媒体 18 a に励起光を照射しない限り励起三重項エネルギー移動は起こらない。そのうえ、中間励起媒体 18 a と第 1 の分子 28 a とを十分に接近させた状態で、すなわち、第 1 の分子 28 a を、中間励起媒体 18 a から発生する結合用エネルギーによって励起状態にすることができる距離に配置して、励起光の照射を行っている。

その結果、この構成例では、励起三重項エネルギー移動を有効に行うことができるうえに、基板 24 上での重合体 32 の位置精度及び分解能を、中間励起媒体に基づいて制御することが可能である。

その後、プローブ 25 を基板 24 上方の他の位置に移動、すなわち走査させて上述と同様の方法を繰り返し行うことにより、基板 24 上に重合体 32 を形成することができる。

その後、重合体 32 のみを基板上に残存させてレジストパターン形状とするに当たり、単量体と重合体との物性値（例えば、溶解度や昇華温度等）の違いを利用することができる。そこで、例えば、クロロホルムで基板 24 表面を洗浄して単量体である N, N, N', N' - テトラ [N'', N'' - ビス {N' ' ' N' ' ' - ジ - ((シンナモイルオキシ - エチル) - カルバモイル - エチル) - アミノ - エチルカルバモイル - エチル} アミノ - エチルカルバモイル - エチル] エチレンジアミン 26 を溶解させ、重合体 32 のみを基板 24 上に残存させる。こうして、励起光の照射に対応して形成された重合体 32 のみを基板 24 上に残存させる。こうして、励起光照射に対応して形成された重合体 32 を、分子結合装置 100 が具える A F M 機能によって確認することができる。

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば支持体に固定された中間励起媒体が励起することにより発生するエネルギー移動を利用して、分子同士を選択的に結合させることができる。また、基板に対する支持体の位置決め精度を 1 n m 以下で行うことにより、1 分子単位の分解能を再現性良く得ることができる。尚、上述した実施の形態では、固定部材として、基板、例えばサファイヤ基板を用いたが、サファイヤ基板の代わりに、例えば、シリコン基板、金基板等を用いても良く、これらを用いた場合でも 1 分子単位の分解能を得ることが可能である。

その結果、分子同士を結合させるに当たり、中間励起媒体に基づいて1分子単位の分解能を再現性良く得ることができる。よって、この分子結合方法を、レジストパターンの作製等の微細加工技術に適用することにより、従来よりも微細化及び高密度化が実現された信頼性の高い半導体デバイスを得ることができる。

5 さらに、プローブ25を基板24上で走査させるに当たり、基板に対する支持体の位置決め精度を1nm以下で行うことにより、例えば、1分子幅の分子線からなる分子配線を作製することができる。尚、分子配線を作製する場合には、1回の中間励起媒体の励起によって、基板上の分子同士が次々となだれ的に重合するような中間励起媒体及び単量体の組み合わせを選択するのが場合によっては効果的である。

10 さらに、この実施の形態によれば、プローブの先端に、プローブよりも柔らかい中間励起媒体18aが固定されている。そのため、プローブ自体が基板に直接接触することによって、プローブが劣化するのを防止できる。

15 尚、この実施の形態の中間励起媒体18aは、単量体26の結合性残基の三重項エネルギーレベルよりも高い三重項エネルギーレベルを有するものであれば良く、中間励起媒体及び単量体の組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。さらに、中間励起媒体18aとして、支持体12との間で配位結合や共有結合やイオン結合などの選択的化学吸着を起こさせるための官能基を有する材料を選択することができる。そのため、支持体としては、金の他に
20 、例えば、銀(Ag)、銅(Cu)、白金(Pt)、水銀(Hg)、鉄(Fe)、酸化鉄(Fe₂O₃)、ヒ化ガリウム(GaAs)、リン化インジウム(InP)等を任意好適に使用することができる。尚、支持体及び中間励起媒体の選択的
25 化学吸着の組み合わせに関する詳細については、(1) H. Wolf, et al., J. Phys. Chem. 99, 7102 (1995)、(2) P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 114, 1990 (1992)、(3) A. Ulman, Chem. Rev. 96, 1533 (1996)、(4) M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 115, 12630 (1993)、(5) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 117, 3145 (1995)、(6) J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. 102, 92 (1980)、(7) H. Lee, et al., J. Phys. Chem. 92, 2597

(1988)、(8) D. L. Allara and R. G. Nuzzo, Langmuir 1, 52 (1985) に記載されている。

また、第1の分子と当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを、重合反応、架橋反応、ラジカル反応等のいずれかの反応によって選択的に結合させる場合が含まれる。

また、中間励起媒体が選択的化学吸着によって支持体に固定されていることから、上述した結合反応を、結合用エネルギーが移動可能であれば、液中、真空中、ガス雰囲気中をはじめ、結合用エネルギーが表面から移動可能な範囲内の固体内部でも行うことができる。

また、単量体26は、LB膜として基板24に固定されている場合のみに限定されない。単量体26が、基板24と中間励起媒体18aとの間に、適量供給されていれば良い。また、励起された中間励起媒体18aからのエネルギー移動の対象は、N,N,N',N'-テトラ [N'',N''-ビス {N''',N''''-ジ-((シンナモイルオキシエチル)-カルバモイル-エチル)-アミノ-エチルカルバモイル-エチル}アミノ-エチルカルバモイル-エチル] エチレンジアミン26のような単量体分子のみに限定されず重合体であっても良い。

<第2の実施の形態>

第3図及び第4図を参照して、この発明の第2の実施の形態につき説明する。第3図(A)は、この実施の形態のプロープ85の構成を概略的に示す部分断面図である。また、第3図(B)は、この実施の形態のプロープ85を具える分子結合装置200の構成を概略的に示す部分断面図である。この実施の形態では、中間励起媒体として光触媒を具えるプロープであるとともに、光励起電子移動によるラジカル反応を利用して分子を所望位置に配置する点が第1の実施の形態との主な相違点である。

第3図(A)に示すように、この実施の形態のプロープ85は、主として、プロープ本体である支持体86と、当該支持体86に固定された中間励起媒体88aとを具えている。

この実施の形態の支持体86は、ガラスからなる内径8nmのナノピペットロープである。このプロープは、例えば、ガラスからなる外径1mmのキャピラ

リーチューブをピペットプラー（サッター社製P 2 0 0 0）で引き延ばして得られる。

この実施の形態では、中間励起媒体 8 8 a として、光触媒である（或いは光活性触媒とも称する。）粒径約 1 0 n m の二酸化チタン（ TiO_2 ）（以下、チタニアとも称する。）粒子を用いることができる。

尚、中間励起媒体 8 8 a はこれに限定されず、光触媒として機能するものを任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体 8 8 a として、光触媒のほかに光増感分子を用いることができる。

また、中間励起媒体 8 8 a であるチタニアの支持体 8 6 の固定を、以下の手順で行う。

まず、チタニア粒子の分散水溶液 0. 1 wt% を調整する。そして、この分散水溶液中に、先述したナノピペットプローブ 8 6 の一端を浸し、他端から真空ポンプによって分散水溶液を吸引する。これにより、ナノピペットプローブ 8 6 の先端にチタニア粒子が物理吸着によって 1 粒子だけ固定された、プローブ（光励起電子移動プローブとも称する。） 8 5 が得られる。尚、この構成例のプローブ 8 5 は、プローブ本体としての支持体 8 6 の先端に中間励起媒体であるチタニア粒子 8 8 a を 1 粒子固定させたが、複数個の粒子を支持体 8 6 に固定しても良い。また、中間励起媒体 8 8 a を支持体 8 6 に固定させる方法は上述に限定されず、任意好適な方法を用いることができる。

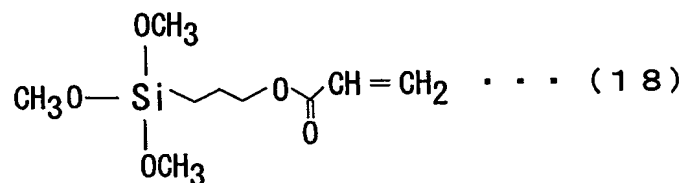
また、第 3 図（B）に示すように、分子結合装置 2 0 0 は、プローブ 8 5 の構成以外は第 1 の実施の形態で説明した分子結合装置 1 0 0 の構成と同様であるので、ここではその具体的な説明を省略する。

続いて、この分子結合装置 2 0 0 を用いた分子結合方法について、第 4 図（A）、（B）及び（C）を参照して説明する。

この実施の形態では、支持体 8 6 に固定された中間励起分子 8 8 a による光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、励起された中間励起媒体と後述する第 1 の分子との間の電子移動（或いは、光励起電子移動とも称する。）によって結合反応が起こる例につき説明する。尚、光触媒を用いた光触媒反応の一つである光励起電子移動に関する詳細については、“Solar light induced ca

arbon-carbon bond formation via TiO_2 photocatalysis", Laura Cermenati, Christoph Richter and Angelo Albini, Chem. Commun., 805-806 (1998)に記載されている。

5 5 式で示される第2の分子となるシランカップリング剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製 信越シリコーン）90を固定する。



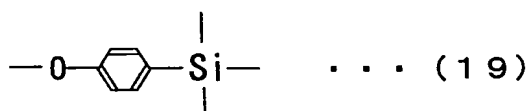
10 具体的には、先ず、酢酸水溶液（濃度0.05wt%～0.1wt%）をよく攪拌しながら、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを濃度0.2wt%となるまでゆっくり滴下した。滴下終了後、さらに60分間攪拌を行った後、孔径0.45μmのフィルターカートリッジで濾過した。

15 こうして得られた濾液をディップコート法によって塗布した後、110℃の温度で5分間乾燥させることにより、基板24上に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを固定することができる。また、基板24上に固定された3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン90は、光励起電子移動によって励起される結合性残基を有する第1の分子92aの被結合対象物である、結合性残基を有する第2の分子となる。この第1の分子92aは、後の結合反応によって基板24に固定されることから被固定分子と称する場合もある。また、第2の分子
20 90は、予め、基板24に固定されていることから固定分子と称する場合もある。

その後、第2の分子90を具える基板24を、スキャナ（第3図（A）参照）に設置して、基板24上の第2の分子90とプローブ85のチタニア粒子88aとを所定間隔で対向配置させる（第4図（A））。中間励起媒体であるチタニア
25 粒子88aに外部エネルギーを供給していないこの段階では、光励起電子移動は

発生しない。

その後、チタニア粒子 88a と基板 24 との間に、ラジカル生成基を有する第 1 の分子として、下記 (19) 式で示される 4-メトキシベンジルトリメチルシランを適量供給する。ここでは、例えば、4-メトキシベンジルトリメチルシラン 0.2 g を 40 ml のアセトニトリル (CH₃CN) に溶かした溶液を供給する。



その後、第 1 の実施の形態と同様の方法の方法で、水銀キセノンランプ 16 から、チタニア粒子 88a に外部エネルギーとなる励起光を照射する。ここでは、通過可能波長域 365 nm 及び半値幅 50 nm のバンドパスフィルタを通過させた水銀キセノンランプ 16 からの照射光を、2 mW/cm² の照射強度でパルス的、すなわち断続的に照射する。このときの照射光強度は、最小でも、1 つの中間励起媒体 18a に対し 1 個のフォトンが当たって励起されるような強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

外部エネルギーが照射されたチタニア粒子 88a は励起して、励起状態（或いは、活性状態ともいう。）のチタニア 88b となる。その結果、チタニア粒子 88b と該チタニア粒子 88b の周辺にある第 1 の分子 92a との間で光励起電子移動（ここでは、第 1 の分子 92a から励起状態のチタニア粒子 88b への電子供与の場合について説明するが、逆に、励起状態のチタニア粒子 88b から第 1 の分子 92a への電子供与の場合もある。）が起こる。すなわち、チタニア粒子 88b と、当該チタニア粒子 88b へ電子の移動が可能な範囲内にある第 1 の分子 92a との間で、光励起電子移動が起こる。この電子移動により、第 1 の分子 92a は、酸化されて励起状態であるラジカルイオン 92b となる（第 4 図 (B)）。尚、ラジカルの生成は、チタニア粒子 88a の 1 回の励起につき 1 個生成される。

その結果、ラジカルイオンとなった第 1 の分子 92b と、当該ラジカルイオン 92b の周辺にある所定の被結合対象物である第 2 の分子 90 とがラジカル反応

によって結合して結合体 9 4 を生成する（第 4 図（C））。この結合体 9 4 は、第 1 の分子 9 2 a として機能する骨格をもつ分子構造体であることから、この結合によって、第 1 の分子 9 2 a を、基板 2 4 上の所定位置に実質的に固定することができる。この構成例では、チタニア粒子 8 8 a の 1 回の励起につき、第 1 の分子の 1 分子を所定位置に固定することができる。

その後、第 1 の実施の形態と同様にして、プローブ 8 5 を基板 2 4 上面の他の位置に移動させて上述と同様の方法を繰り返し行い、基板 2 4 上に第 1 の分子の 1 分子を順次配置、すなわち固定することができる。尚、このとき固定する第 1 の分子としては、目的や設計に応じて種々の機能性分子を用いることができる。

その後、第 1 の実施の形態と同様の方法により、結合体 9 4 のみを、基板 2 4 上に残存させる。こうして、励起光照射に対応して形成された結合体 9 4 を、分子結合装置 2 0 0 が具える AFM 機能によって確認することができる。

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、支持体に固定された中間励起媒体を励起させることにより発生する電子移動を利用して、被固定分子を所定位置に配置することができる。

その結果、この実施の形態では、励起状態が安定である中間励起媒体を 1 回励起させることにより、中間励起媒体から生ずる物理的作用に基づいて、被固定分子 1 分子を所定位置に高精度で固定することができる。すなわち、この構成例では、1 分子単位の分解能で分子を配置することが可能である。

したがって、例えば、第 1 の分子を機能性分子として、当該機能性分子を基板上の所望位置に配置することにより、オプトエレクトロニクス素子等の分子デバイスを作製することができる。

尚、この実施の形態のように、半導体を用いた中間励起媒体 8 8 a による酸化によってラジカルイオン 9 2 b を生成する場合には、中間励起媒体 8 8 a として、励起状態の中間励起媒体 8 8 b の価電子帯電位がラジカルイオン生成基の酸化電位より高いものを用いれば良い。よって、これら組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。さらに、必要に応じて、第 1 の分子を供給する際に、光励起によって伝導帯に励起された電子を受け取るアクセプターを、当該第 1 の分子と併せて供給しても良い。このときのアクセプターとしては

、当該アクセプターの還元電位が中間励起媒体の伝導帯電位よりも低いものであれば良く、中間励起媒体がチタニアの場合には、一例として、マレイン酸を用いることができる。さらに、この実施の形態では、被結合対象物を第2の分子としたが、分子以外の基板等の物体を被結合対象物としても良い。また、ラジカルイオンとなる分子を固定分子とし、被結合対象物を被固定分子とした構成としても良い。

また、中間励起媒体 88a としては、半導体だけでなく光増感分子を用いることもできる。光増感分子を用いた光励起電子移動の場合には、光増感分子の励起状態での還元電位がラジカル生成基の酸化電位よりも高いものを選べば良い。よって、これら組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択可能であるが、例えば、光増感分子として1、4-ナフタレンジカルボニトリルを用い、トルエンを第1の分子として配置することができる。また、この場合のアクセプターとしては、アクセプターの還元電位が光増感分子の基底状態の還元電位よりも高い物であれば良い。尚、詳細については、文献1：“Radical addition to alkenes via electron transfer photosensitization.” M. Fagnoni, M. Mella, and A. Albini, J. Am. Chem. Soc. 117, 7877 (1995)、及び文献2：“Electron-transfer-photosensitized conjugate alkylation.” M. Fagnoni, M. Mella, and A. Albini, J. Org. Chem. 63, 4026 (1998)に記載されている。

<第3の実施の形態>

第5図、第6図及び第7図を参照して、この発明の第3の実施の形態につき説明する。第5図から第7図は、この実施の形態のプロープの構成をそれぞれ概略的に示す部分断面図である。

この実施の形態の第1、第2及び第3のプロープ(70、90、110)は、主として、支持体に、後述するプロープ走査対象物質と物理的相互作用又は化学的相互作用する相互作用物質が固定された構成である。以下、各プロープの構成例につき説明する。

第5図は、第1のプロープ70の構成例を示す図である。第1のプロープ70は、主として、プロープ本体としての、第2の実施の形態で既に説明したナノピペットプロープ86に相当する支持体76と、この支持体76に固定されるとと

もにプローブ走査対象物質と相互作用する相互作用物質として、例えば、磁性を有する粒子（以下、単に磁性粒子と称する。）78とを具えている。

この構成例では、固定される磁性粒子として、コバルト（Co）粒子を用いる。尚、磁性粒子はコバルト粒子のみに限定されず、目的や設計に応じて任意好適なものを選択することができる。また、プローブ走査対象物質として基板75を用いる。ここでは、基板75として、例えば、高密度磁気記録媒体を用いることが可能である。

その結果、第1のプローブ70をプローブ走査対象物質である基板75上で走査させることにより、第1のプローブ70を、当該第1のプローブ70が具えるコバルト粒子78と基板75との間の相互作用を利用した磁気力走査顕微鏡における測定に用いることができる。

また、第6図（A）は、第2のプローブ90の構成例を示す図である。第2のプローブ90は、主として、第1の実施の形態で既に説明したキャピラリーチューブ22に相当する支持体92と、この支持体92に固定されるとともにプローブ走査対象物質と相互作用する相互作用物質としての分子91とを具えている。

この構成例では、プローブ走査対象物質である分子99を蛍光を発する分子（すなわち、蛍光分子）とし、及び相互作用物質である分子91を蛍光分子の蛍光をエネルギー移動によって失活させる分子とする。そこで、この構成例では、例えば、相互作用物質である分子91として、その先端にローダミンBを分子99が発する蛍光を失活させる機能が保持されるように結合させた dendrimer 構造体を用い、プローブ走査対象物質である分子99として、ローダミンBを用いる。この例では、分子99であるローダミンBは、例えば、3-クロロプロピルトリメトキシシランを用いて、サファイヤ基板等の基板97の表面に結合させてある。

また、第2のプローブ90の代わりに、第6図（B）に示す第3のプローブ110を用いることができる。第3のプローブ110は、第2のプローブ90と同様に、支持体112と支持体112に固定された相互作用物質としての分子91とを具えているが、この構成の支持体112は、プローブ基材114にコーティングされており、プローブ本体116を構成している点が相違している。

以下に、第3のプローブ110の作製方法の概略を説明する。このプローブ本体の作製に当たり、まず、所定形状のプローブ基材を金基板にフィードバック制御によって接触させ、プローブ基材先端に金を付着させる（これを、金付着工程と称する。）。尚、ここでのプローブ基材はAFMが具えるプローブとするがこの限りではない。金が付着しているプローブ基材と金基板との接触電位差をケルビンプローブ法によって測定して、プローブ基材の先端に金がコーティングされていることを確認する。このとき、プローブ基材の先端に金が十分にコーティングされていないことが確認された場合には、金付着工程を繰り返し行う。こうして、プローブ基材114に支持体112となる金がコーティングされたプローブ本体116を得る。その後、例えば、上述したメルカプト基（-SH基）を有する分子93が適量散布されている基板に、当該プローブ本体116を慎重に近づける。そこで、この構成例では、分子93として、その先端がカルボキシル基（-COOH）である導電性のデンドリマー構造体を用いる。このような構造の分子93を用いることにより、第3のプローブ110を官能基であるカルボキシル基を有する水素結合性プローブとして、走査トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscope）における測定に用いることができる。その結果、メルカプト基と金との選択的化学吸着によって分子93を支持体112に固定させて、第3のプローブ110を得ることができる。

尚、これら第2及び第3のプローブの構成例では、支持体92及び112の先端に分子91が1分子だけ固定された構成であるが、複数個の分子が固定されていても良い。また、ここで用いられる分子91及び93はこれに限定されず、プローブ走査対象物質に対して物理的作用を及ぼす作用分子及び固定させる分子数を、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。例えば、第7図（A）に示すように、支持体80に、上述した分子91及び93が複数個（ここでは、一例として2個である。）固定されている構成であっても良い。或いは、第7図（B）に示すように、支持体80にそれぞれ異なる機能を有する作用分子が複数個（ここでは、一例として3個（82a、82b及び82c）固定されている構成であっても良い。

その結果、第2及び第3プローブ90及び110の先端にある相互作用物質と

しての分子 9 1 及び 9 3 と、当該分子 9 1 及び 9 3 と対向配置されるプローブ走査対象物質である分子 9 9 との間隔を相対的に変動させることにより、分子（9 1、（9 3）、9 9）間にはたらく相互作用に基づいて上述したエネルギー移動が開始する間隔を取得することができる。

- 5 上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、相互作用物質とプローブ走査対象物質とを、物理的相互作用（例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等）あるいは化学的相互作用（例えば、水素結合、イオン結合等）させることができる。

- 10 その結果、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を、相互作用物質（粒子或いは分子）に応じた分解能に基づいて取得することができる。

以上、この発明は、上述した実施の形態の組合せのみに限定されない。よって、任意好適な段階において好適な条件を組み合わせ、この発明を適用することができる。

- 15 例えば、上述した第 1 の実施の形態では光励起エネルギー移動を利用したが、光励起電子移動を利用した構成であっても良い。一方、上述した第 2 の実施の形態では光励起電子移動を利用したが、光励起エネルギー移動を利用した構成であっても良い。

- 20 また、上述した各実施の形態では、中間励起媒体に対する外部エネルギーを光の照射としたが電子やイオン等の照射であっても良く、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。

産業上の利用可能性

- 25 例えば、支持体に中間励起媒体が固定されているプローブの場合には、中間励起媒体を励起させることにより、当該励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第 1 の分子と、当該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを、選択的に結合させることができる。

結果として、第 1 の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、中間励起媒体に基づいて 1 分子単位

の分解能を制御性良く得ることができる。

また、支持体に、プローブ走査対象物質と相互作用する物質（相互作用物質）が固定されているプローブの場合には、当該物質とプローブ走査対象物質とが相互作用（例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等）する。

- 5 その結果、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を取得することができる。

また、支持体に、プローブ走査対象物質に対して物理的作用を及ぼす作用分子が固定されているプローブの場合には、作用分子を種々の反応に寄与させることにより、当該作用分子に基づいた分子レベルでの制御や測定が可能となる。

- 10 従って、この発明のプローブは、例えば、ナノデバイス等の製造や相互作用の測定等に用いて好適である。

請求の範囲

1. 支持体と、

5 該支持体に固定されており、外部から外部エネルギーが供給されると励起され、その周辺にある結合性残基を有する第1の分子と該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させる中間励起媒体とを具備していることを特徴とするプローブ。

10 2. 請求項1に記載のプローブにおいて、前記第1の分子及び前記被結合対象物の双方またはいずれか一方は、支持部材に固定されていることを特徴とするプローブ。

3. 請求項2に記載のプローブにおいて、前記支持体は、前記支持部材に対し、前記結合が実現できる程度の精度で位置決めされていることを特徴とするプローブ。

15 4. 請求項3に記載のプローブにおいて、前記精度は、1 nm以下であることを特徴とするプローブ。

5. 請求項1から4のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は励起されると、該励起された中間励起媒体から前記第1の分子へ移動して前記結合を行わせる結合用エネルギーを発生することを特徴とするプローブ。

20 6. 請求項5に記載のプローブにおいて、前記励起された中間励起媒体から前記第1の分子への結合用エネルギーの移動は、励起三重項エネルギー移動であることを特徴とするプローブ。

7. 請求項1から4のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は励起されると、該励起された中間励起媒体と前記第1の分子との間で行われる電子移動に基づいて、前記結合を行わせることを特徴とするプローブ。

25 8. 請求項1から7のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記外部エネルギーは、光、電子又はイオンであることを特徴とするプローブ。

9. 請求項8に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は、光増感分子であり、かつ前記外部エネルギーは、前記光であることを特徴とするプローブ。

10. 請求項9に記載のプローブにおいて、前記光増感分子は、プローブの先

端を形成するプローブ枝と、該プローブ枝の、前記支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具備していることを特徴とするプローブ。

11. 請求項10に記載のプローブにおいて、前記プローブ枝と前記結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、前記複数の結合枝が前記プローブ枝の前記端部から放射状に枝分かれした、前記プローブ枝を幹とするツリー構造であることを特徴とするプローブ。

12. 請求項9から11のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記光増感分子は、デンドリマー構造体を構成していることを特徴とするプローブ。

13. 請求項12に記載のプローブにおいて、前記デンドリマー構造体は、N-[3-{3, 5-ビス{3, 5-ビス[3, 5-ビス(4-メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ}ベンジロキシ}プロピオニル-4-ニトロ-1-ナフチルアミンであることを特徴とするプローブ。

14. 請求項9から13のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記光増感分子は、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体であることを特徴とするプローブ。

15. 請求項9から14のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記支持体に、前記光増感分子が1分子固定されていることを特徴とするプローブ。

16. 請求項8に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は、光触媒であり、かつ前記外部エネルギーは、前記光であることを特徴とするプローブ。

17. 請求項16に記載のプローブにおいて、前記光触媒は、二酸化チタンであることを特徴とするプローブ。

18. 請求項1から17のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記被結合対象物は、結合性残基を有する第2の分子であることを特徴とするプローブ。

19. 請求項1から17のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記被結合対象物は、分子以外の物体であることを特徴とするプローブ。

20. 請求項1から19のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は、支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とするプローブ。

21. 請求項1から20のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する脂肪族系残基であることを特徴とするプロープ。

22. 請求項1から20のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する芳香族系残基であることを特徴とするプロープ。

23. 請求項22に記載のプロープにおいて、前記不飽和二重結合を有する芳香族系残基が桂皮酸基である場合に、前記中間励起媒体は、N-[3-{3, 5-ビス{3, 5-ビス[3, 5-ビス(4-メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}ベンジルオキシ}-プロピオニル-4-ニトロ-1-ナフチルアミンであることを特徴とするプロープ。

24. 支持体と、
該支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で物理的相互作用する相互作用物質と
を具備していることを特徴とするプロープ。

25. 25. 支持体と、
該支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で化学的相互作用する相互作用物質と
を具備していることを特徴とするプロープ。

26. 請求項24または25に記載のプロープにおいて、前記相互作用物質は、分子であることを特徴とするプロープ。

27. 請求項26に記載のプロープにおいて、前記分子は、プロープの先端を形成するプロープ枝と、該プロープ枝の、前記支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具備していることを特徴とするプロープ。

28. 請求項27に記載のプロープにおいて、前記プロープ枝と前記結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、前記複数の結合枝が前記プロープ枝の前記端部から放射状に枝分かれした、前記プロープ枝を幹とするツリー構造であることを特徴とするプロープ。

29. 請求項26または28に記載のプロープにおいて、前記分子は、デンドリマー構造体を構成していることを特徴とするプロープ。

30. 請求項26から29のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記支持体に、前記分子が1分子固定されていることを特徴とするプロープ。

5 31. 請求項24から30のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記プロープ走査対象物質は分子であることを特徴とするプロープ。

32. 請求項24または25に記載のプロープにおいて、前記相互作用物質は、磁性を有する粒子であることを特徴とするプロープ。

10 33. 請求項24から32のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記相互作用物質は、前記支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とするプロープ。

34. 支持体と、
該支持体に突出するように固定されていて、プロープ走査対象物質に対し物理的作用を及ぼす作用分子と

15 を具えていることを特徴とするプロープ。

35. 請求項34に記載のプロープにおいて、前記作用分子は、プロープの先端を形成するプロープ枝と、該プロープ枝の前記支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合させて固定するための複数の結合枝とを具えていることを特徴とするプロープ。

20 36. 請求項35に記載のプロープにおいて、前記プロープ枝と前記結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、前記複数の結合枝が前記プロープ枝の前記端部から放射状に枝分かれした、前記プロープ枝を幹とするツリー構造であることを特徴とするプロープ。

25 37. 請求項34から36のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記作用分子は、デンドリマー構造体を構成していることを特徴とするプロープ。

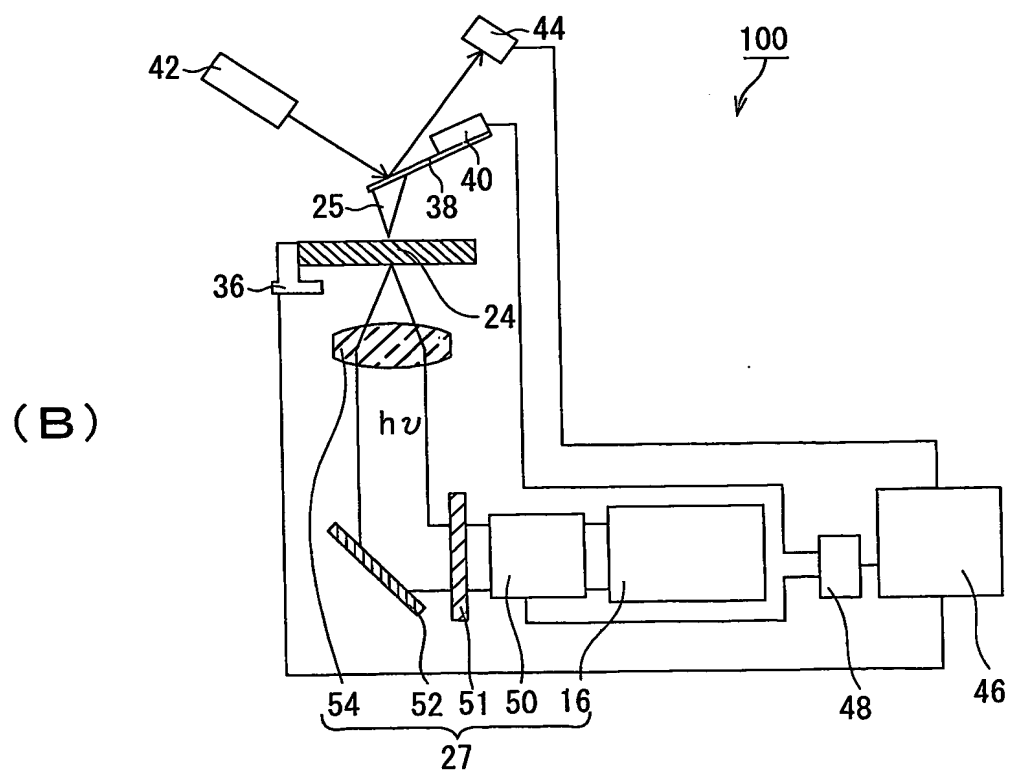
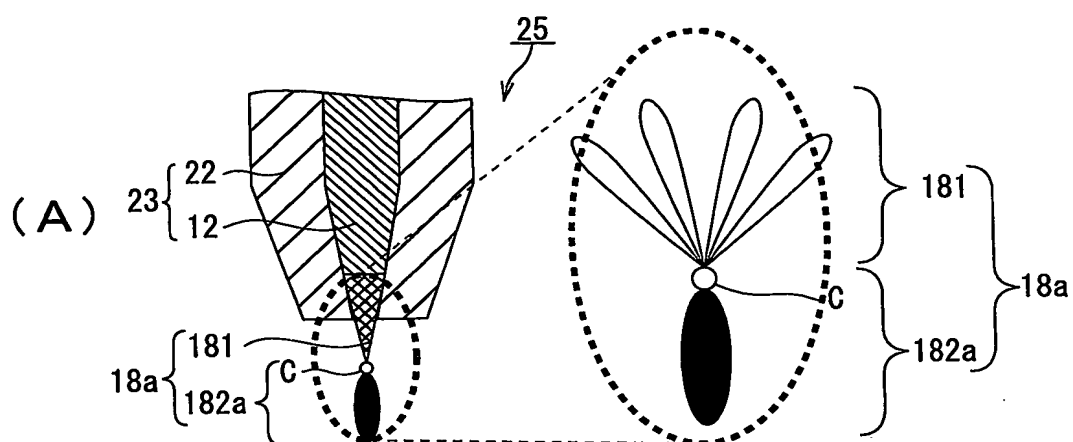
38. 請求項34から37のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記支持体に、前記作用分子が1分子固定されていることを特徴とするプロープ。

39. 請求項34から38のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記作用分子は、前記支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とするプロ

ープ。

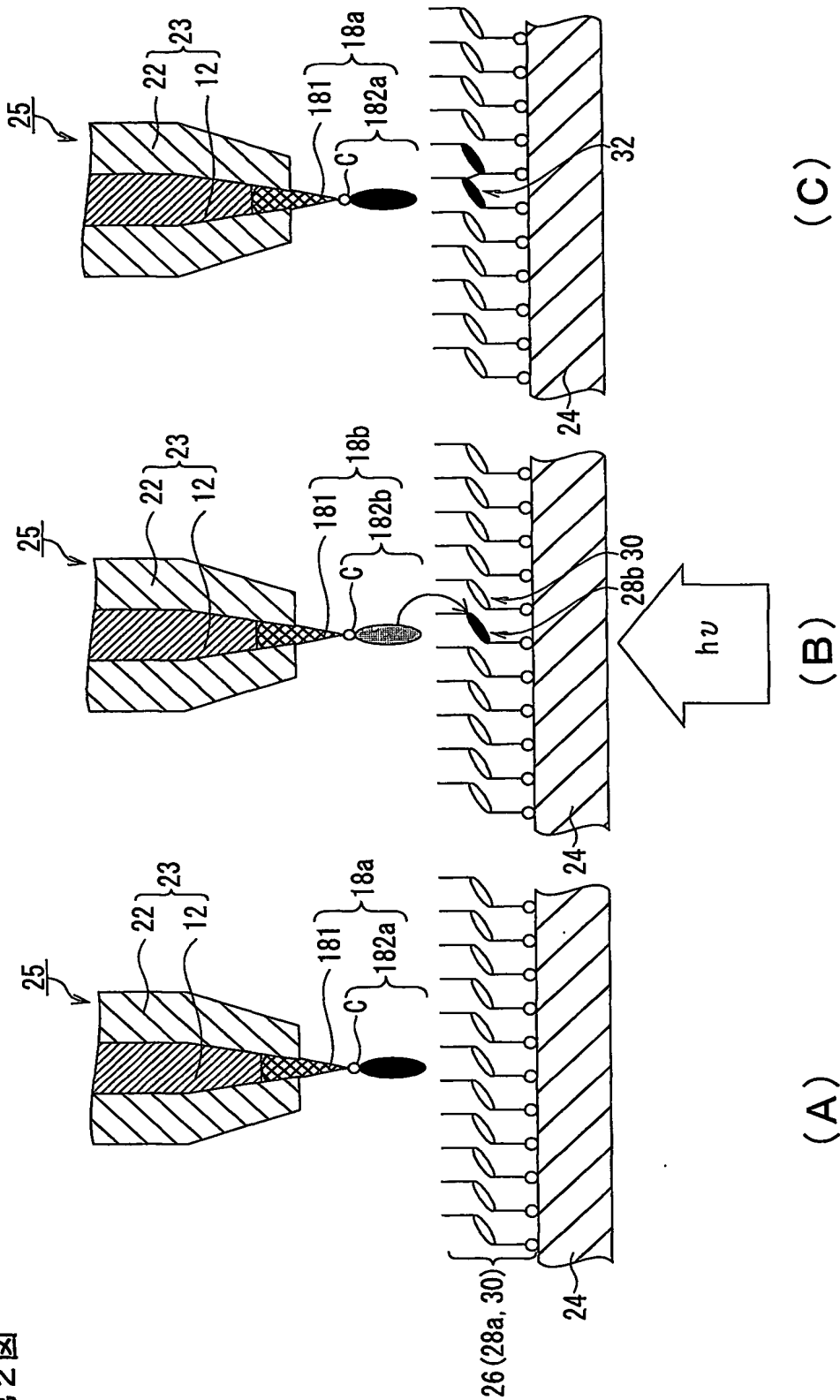
1/7

第 1 図



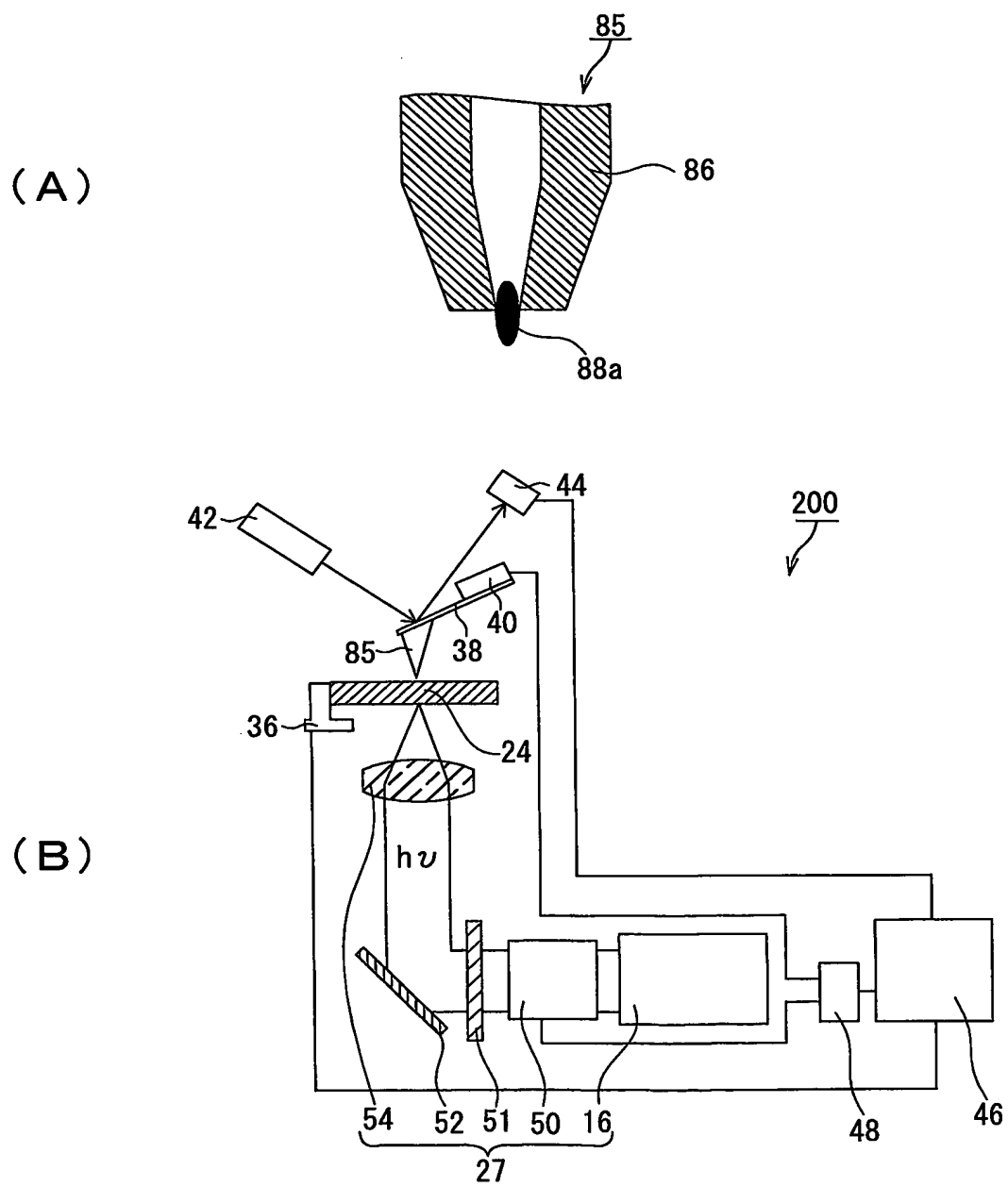
2/7

第2図

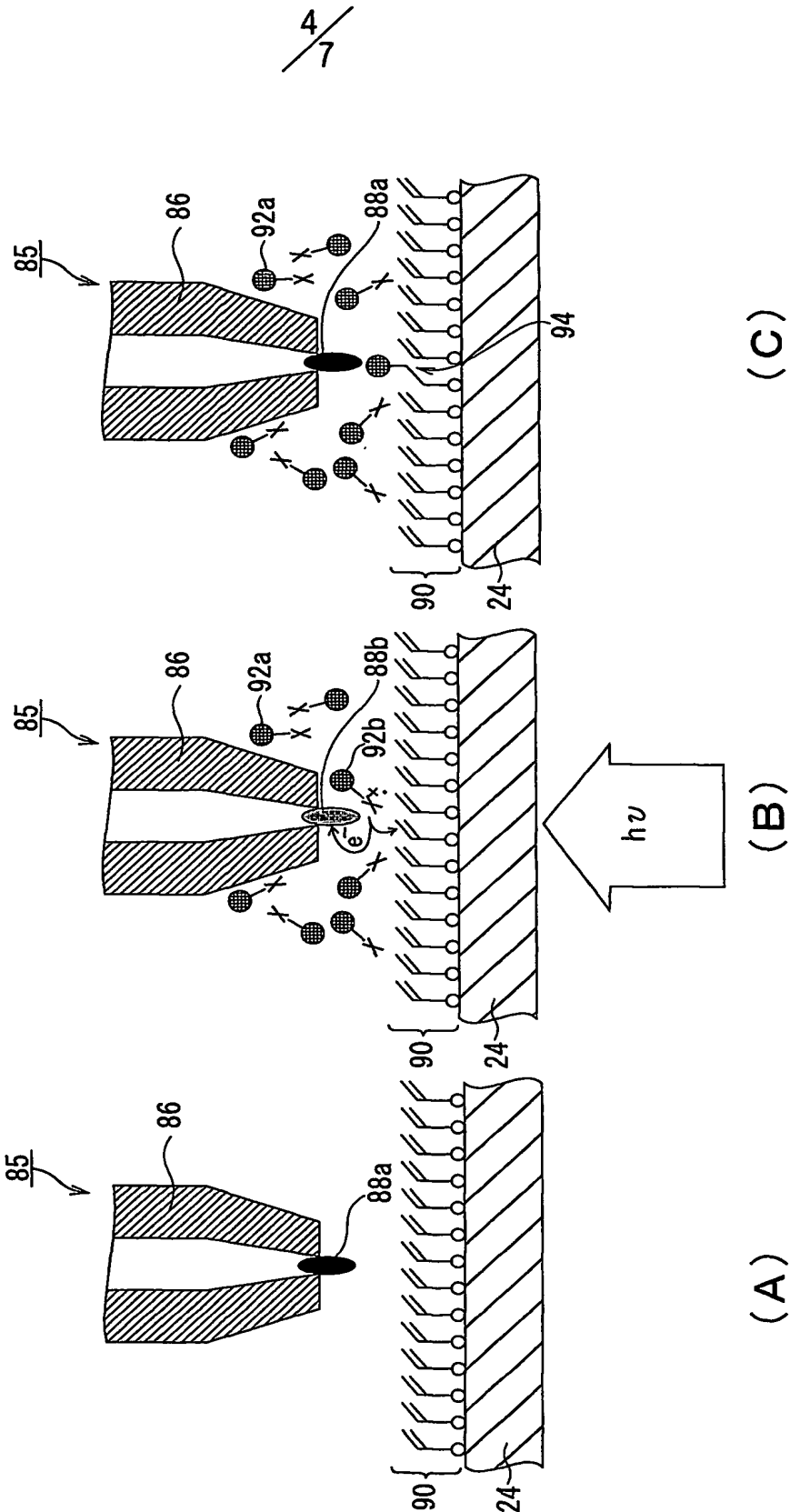


3/7

第3図

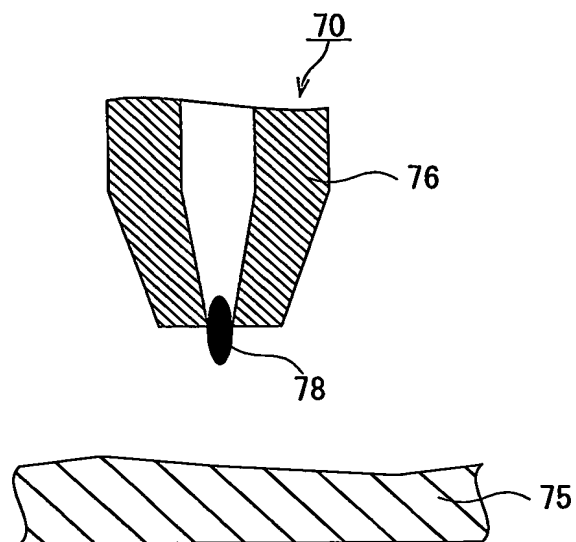


第4図



5/7

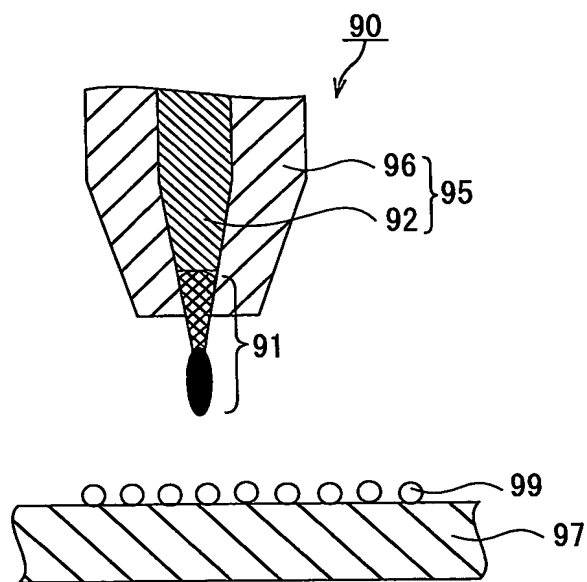
第5図



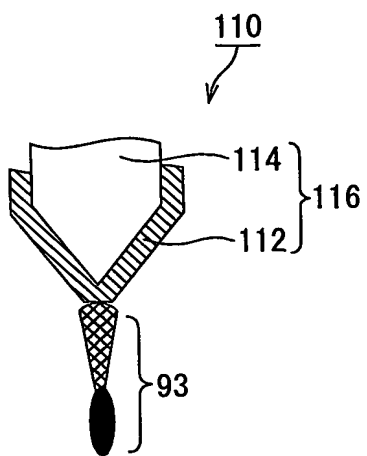
6/7

第6図

(A)

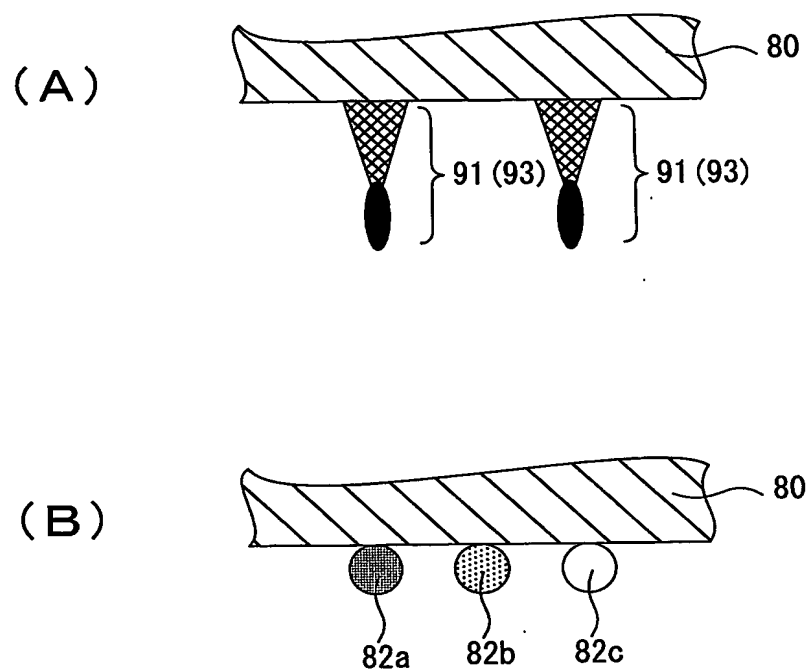


(B)



7/7

第7図



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B82B 3/00, G12B21/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B82B 1/00- 3/00, G12B21/00-21/24
G01N13/10-13/24,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-4619 A (北海道大学長), 2003. 01. 08, 全文, 全図	24-26, 30-34,
A	& US 2003/10099 A, 全文, 全図 & EP 1271554 A, 全文, 全図	38, 39 1-23, 27-29, 35-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

遠藤 孝徳

2J

2909

電話番号 03-3581-1101 内線 3250

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-220468 A (独立行政法人通信総合研究所), 2002.08.09, 全文, 全図 & US 2002/72583 A, 全文, 全図 & EP 1219667 A, 全文, 全図	1-39
A	Yuji Okawa, Masakazu Aono, "Nanoscale control of chain polymerization", Nature, 8 February 2001, Vol. 409, No. 6821, pages 683-684.	1-39

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-23は、中間励起媒体を具えるプローブに関するものである。
請求の範囲24-39は、相互作用物質を具えるプローブに関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみにについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B82B3/00, G12B21/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B82B1/00-3/00, G12B21/00-21/24, G01N13/10-13/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-4619 A (President of Hokkaido University),	24-26, 30-34, 38, 39
A	08 January, 2003 (08.01.03), Full text; all drawings & US 2003/10099 A Full text; all drawings & EP 1271554 A Full text; all drawings	1-23, 27-29, 35-37
A	JP 2002-220468 A (Communications Research Laboratory), 09 August, 2002 (09.08.02), Full text; all drawings & US 2002/72583 A Full text; all drawings & EP 1219667 A Full text; all drawings	1-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2004 (03.08.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yuji OKAWA, Masakazu AONO, "Nanoscale control of chain polymerization", Nature, 08 February, 2001 (08.02.01), Vol.409, No.6821, pages 683 to 684	1-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005882

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-23 relate to a probe comprising an intermediate excited medium.
Claims 24-39 relate to a probe comprising an interactive substance.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.